11 октября

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

едакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович,** акад. **А. Г. Бетехтин,** кад. **С. А. Векшинский,** акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), кад **А. Л. Курсанов,** акад. **С. А. Лебедев,** акад. **А. И. Опарин** (главный едактор), акад. **Е. Н. Павловский,** акад. **Л. И. Седов,** акад. **Н. М. Страхов,** акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 116, № 5

СОДЕРЖАНИЕ

ATEMATИКА *Стр.*

И. Я. Бакельман. Априорные оценки и регулярность обобщенных решений уравнений Монжа—Ампера 719
В. С. Виденский. О взаимном расположении нулей последовательных полиномов, наименее уклоняющихся от нуля 723
И. М. Ганзбург. Обобщение некоторых результатов С. М. Никольского и А. Ф. Тимана 727
С. И. Зуховицкий и **Г. И. Эскин.** О приближении абстрактных непрерывных функций неограниченными оператор-функциями 731
Ю. В. Линник. О разложении безгранично делимых законов 735
А. И. Мальцев. О классах моделей с операцией порождения 738
И. В. Островский. Обобщение теоремы М Г. Крейна 742
В. И. Плотников. О дифференцируемости решений вариационных задач в непараметрической форме 746
А. К. Покало. К вопросу о суммировании функций классов $B^{(r)}$ 750
П. Е. Соболевский. Об уравнениях с операторами, образующими острый угол 754
Сунь Хэ-шэн. Некоторые признаки жесткости для поверхностей вращений 758
А. Ф. Тиман. Обратные теоремы конструктивной теории функций, заданных на конечном отрезке вещественной оси 762

СТРОНОМИЯ

Т. Г. Мегрелишвили. О люминесценции сумеречного неба в инфракрасной области спектра 766

ИЗИКА

В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин и **П. А. Ребиндер.** Влияние тонких ртутных покрытий на прочность металлических монокристаллов . . 769
Б. И. Степанов и **П. А. Апанасевич.** О классификации вторичного свечения . 772

ОКЕАНОЛОГИЯ Стр

А. М. Муромцев. Типы годового хода температуры воды в поверхностном слое океана 7

БИОФИЗИКА

Ю. А. Владимиров. Некоторые особенности флуоресценции ароматических аминокислот 7

З. Н. Фалеева. Динамика клеточных элементов периферической крови мышей при действии рентгеновских лучей в условиях экранирования конечности и локального ее облучения 7

ХИМИЯ

А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, и В. Б. Титов. О кинетических закономерностях высокотемпературного крекинга этана . . . 7

М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский. Гидрирование этилциклобутана и 1, 1, 2-триметилциклопропана в присутствии палладированного угля . . 7

Р. Б. Тагиров и И. П. Шевчук. О существовании высшего окисла CO_3 7

А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и Д. Е. Ильина. Глубокое хлорирование пропана на движущемся контакте 8

Е. А. Шотт-Львова, Я. К. Сыркин, И. И. Левкоев и З. П. Сытник. Дипольные моменты некоторых мероцианиновых красителей, производных роданина 8

Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и Тянь Син-хуа. Гидрогенолиз α-метил-α′-этилфурана на платинированном угле 8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. Гурвич и И. В. Вейц. Спектроскопическое исследование равновесия реакции $NaCl \rightleftarrows Na + Cl$ в пламени $H_2 + Cl_2$ и энергия диссоциации NaCl . . 8

Ю. С. Зуев и С. И. Праведникова. Влияние степени деформации на озонное растрескивание резин 8

В. А. Кронгауз и Х. С. Багдасарьян. Радиационнохимический эффект перехода энергии возбуждения в трехкомпонентных растворах 8

Е. А. Стрельцова. Кинетические уравнения в теории электролитов 8

ГЕОХИМИЯ

Е. Л. Абрамович. К вопросу о накоплении свинца в отложениях D_2–$_3$ Приташкентского района 8

Е. К. Мархинин. Об энергии образования ювенильного вулканического пепла 8

БИОХИМИЯ

Н. В. Садикова. Синтез глютаминовой кислоты, меченной C^{14} в радикале . . 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ж. Л. Верт, М. В. Каменцев, В. И. Кудрявцев и М. И. Сохор. К вопросу о восстановлении Al_2O_3 углеродом 8

В. И. Гаман и Л. М. Красильникова. К вопросу о полиморфных превращениях кремнезема в силикатных стеклах 8

ГЕОЛОГИЯ

П. Л. Безруков, И. Г. Бойченко, А. В. Живаго, Н. Л. Зенкевич, В. Ф. Канаев и Г. Б. Удинцев. Новые данные о закономерностях строения подводного рельефа 8

В. А. Гроссгейм и П. А. Мчедлишвили. Первая находка плисценовой флоры на Северном Кавказе 8

ПЕТРОГРАФИЯ

А. У. Литвиненко и М. Т. Кучеренко. Оолитовые сидерито-шамозитовые руды в юрских отложениях Днепровско-Донецкой впадины 8

М. И. Юдин. О природе полосчатых и птигматитовых текстур гипербазитов хр. Борус 8

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

З. Г. Балашов. Протоконх древнепалеозойского представителя рода Orthoceras 8

П. К. Чудинов. Захоронение пеликозавров на реке Пинеге 8

ГИДРОБИОЛОГИЯ

Ю. И. Сорокин и М. В. Козлянинов. Определение зависимости фотосинтеза фитопланктона от освещенности водной толщи в Японском море и Тихом океане 8

НАТОМИЯ РАСТЕНИЙ Стр.

М. П. Солнцева. Особенности стрсения зародышевсго мешка Fragaria grandiflora и явление полиэмбрионии 866

ИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. С. Кружилин и З. М. Шведская. Изменение содержания сахаров в процессе яровизации двухлетних растений 870
Ю. В. Ракитин, А. В. Крылов и Г. А. Тараканова. Превращение метиловсго спирта в плодах при стимуляции им процесса созревания 874

ИТОПАТОЛОГИЯ

В. В. Филиппов и Л. Н. Андреев. Динамика содержания витаминов в листьях пшеницы, пораженных ржавчиной 879

КСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Л. Н. Вейцман. Сохранение оплодотворяющей способности спермиев в половых путях цесарок-самок 882
А. А. Войткевич. Особенности иннервации дополнительных конечностей, образующихся у лягушки в естественных условиях 884
А. Я. Фриденштейн. Костеобразование под влиянием эпителия желчного пузыря (гистогенез и гистохимические характеристики) 888

ФИЗИОЛОГИЯ

Я. А. Винников и Л. К. Титова. Наличие и распределение гликогена в кортиевом органе во время относительного покоя и в условиях звукового воздействия 892

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

I. J. Bakelman. A priori estimates and regularity of generalized solutions of Monge — Ampère equations 719
V. S. Videnský. On the mutual position of the zeros of consecutive polynomials deviating least from zero 723
I. M. Ganzburg. A generalization of some results obtained by S. M. Nikolsky and A. F. Timan 727
S. I. Zukhovitsky and G. I. Eskin. The approximation of abstract continuous functions by unbounded operator-functions 731
Yu. V. Linnik. On the factorization of infinitely divisible laws 735
A. I. Malcev. On classes of models which possess the operation of generation . . 738
I. V. Ostrovsky. A generalization of a theorem stated by M. G. Krein . . . 742
V. I. Plotnikov. On the differentiability of the solutions of variation problems in a non-parametric form 746
A. K. Pokalo. On the summation of functions of the $B(r)$ classes 750
P. E. Sobolevsky. On equations with operators forming an acute angle . . . 754
Sun Che-shen. Some rigidity characters of surfaces of revolution 758
A. F. Timan. Converse theorems in the constructive theory of functions given on a finite segment of the real axis 762

ASTRONOMY

T. G. Megrelishvili. The luminescence of twilight sky in the infrared region of the spectrum 766

PHYSICS

V. N. Rozhansky, N. V. Pertzov, E. D. Shchukin and P. Rehbinder. The effect of thin mercury coatings on the strength of metallic single crystals 769
B. I. Stepanov and P. A. Apanasevich. Classification of the secondary light emission 772

OCEANOLOGY

A. M. Muromtsew. Patterns of annual temperature run in the surface layer of the ocean 776

214

BIOPHYSICS Pa

Yu. A. Vladimirov. Some features in the fluorescence of aromatic aminoacids
Z. N. Faleeva. The dynamic of cellular elements of the peripheral blood in mice acted upon with X-rays under conditions of screening of an extremity, or of its local exposure . . . . . .

CHEMISTRY

A. M. Brodsky, R. A. Kalinenko, K. P. Lavrovsky and **V. B. Titov.** Kinetic laws in the high-temperature cracking of ethane . . . . . .
M. Yu. Lukina, S. V. Zotova and **B. A. Kasansky.** The hydrogenation of ethylcyclobutane and 1,1,2-trimethylcyclopropane in the presence of palladium-charcoal . . . . . .
R. B. Tagirov and **I. P. Shevchuk.** On the existence of the CO_3 oxide . . . . .
A. V. Topchiev, B. A. Krentzel and **D. E. Iljina.** A thorough chlorination of propane on a moving contact . . . . . .
E. A. Shott-Lvova, J. K. Syrkin, I. I. Levkoev and **Z. P. Sytnik.** The dipole moments of some merocyanine dyes, the derivatives of rhodanine . . . . . .
N. I. Shuykin, I. F. Belsky and **Tian Sin-Khua.** The hydrogenolysis of α-methyl-α′-ethylfuran on platinized charcoal . . . . . .

PHYSICAL CHEMISTRY

L. V. Gurvich and **I. V. Veits.** A spectroscopic investigation of the $NaCl \rightleftarrows Na + Cl$ reaction equilibrium in the $H_2 + Cl_2$ flame and the dissociation energy of NaCl . . . . . .
Yu. S. Zuev and **S. I. Pravednikova.** The influence of the degree of deformation on the formation of cracks in rubber caused by ozone . . . . . .
V. A. Kronhaus and **Kh. S. Bagdasaryan.** The radiation chemical effect of excitation energy transfer in three-component solutions . . . . . .
E. A. Streltsova. Kinetic equations in the theory of electrolytes . . . . . .

GEOCHEMISTRY

E. L. Abramovich. On the problem of lead accumulation in D_{2+3} deposits of the region adjoining Tashkent . . . . . .

E. K. Markhinin. On the energy of formation of juvenile volcanic ash . . .

BIOCHEMISTRY

N. V. Sadikova. Synthesis of glutamic acid labelled by C^{14} in the radical . . . .

CHEMICAL TECHNOLOGY

Zh. L. Vert, M. V. Kamentsev, V. I. Kudriavtsev and **M. I. Sokhor.** Reduction of Al_2O_3 by carbon . . . . . .
V. I. Gaman and **L. M. Krasilnikova.** Polymorphous transformations of silica in silicate glass . . . . . .

GEOLOGY

P. L. Bezrukov, I. G. Boychenko, A. V. Zhivago, N. L. Zenkevich, V. F. Kanaev and **G. B. Udintsev.** New data on the regularities of the morphology of submarine relief . . . . . .
V. A. Grossheim and **P. A. Mchedlishvili.** The first finding of Pliocene flora at the North Caucasus . . . . . .

PETROGRAPHY

A. U. Litvinenko and **M. T. Kucherenko.** Oolitic siderite-chamoisite ores in Jurassic deposits of the Dnieper-Donetz depression . . . . . .
M. I. Yudin. On the nature of striated and ptygmatic textures of hyperbasites of the Borus mountain ridge . . . . . .

PALAEONTOLOGY

Z. G. Balashov. The protoconch of an ancient Paleozoic representative of the Orthoceras genus . . . . . .
P. K. Chudinov. An entombment of a pelycosaur on the Pinega river . . . . .

HYDROBIOLOGY

Yu. I. Sorokin and **M. V. Kozlianinov.** Determination of the relation between phytoplankton photosynthesis and the illumination of water in the Sea of Japan and in the Pacific . . . . . .

214

ANT ANATOMY

Pages

M. P. Solntseva. Some peculiar traits in the structure of embryo sac in Fragaria grandiflora, and the phenomenon of polyembryony 866

ANT PHYSIOLOGY

A. S. Kruzhilin and **Z. M. Shvedskaia.** Variation in sugar content in the course of vernalization in biennial plants 870

Yu. V. Rakitin, A. V. Krylov and **G. A. Tarakanova.** Transformation of methyl alcohol in fruits, when applied to stimulate their ripening process 874

YTOPATHOLOGY

V. V. Filippov and **L. N. Andreev.** The dynamic of vitamins in the leaves of wheat, as affected with rust 879

PERIMENTAL MORPHOLOGY

L. N. Weizman. Conservation of fertilizing capacity by sperms in the sexual ducts of Numida females 882

A. A. Voitkevich. Some peculiar traits of the innervation of supplementary extremities formed in the frog under natural conditions 884

A. J. Friedenstein. Osteogenesis occurring under the influence of gall-bladder epithelium (histogenesis and histochemical descriptions) 888

IYSIOLOGY

J. A. Vinnikov and **L. K. Titova.** Presence and distribution of glycogen in the organ of Corti at relative rest and under application of sound stimuli 892

Т-10529. Подписано к печати 23/XI 1957 г. Тираж 5900 экз. Заказ 2
Формат бумаги $70\times108^{1}/_{16}$. Бум. л. $5^{3}/_{4}$. Печ. л. 15,75. Уч.-изд. л.
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИКА

И. Я. БАКЕЛЬМАН

АПРИОРНЫЕ ОЦЕНКИ И РЕГУЛЯРНОСТЬ ОБОБЩЕННЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ МОНЖА — АМПЕРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 26 IV 1957)

1. В настоящей работе рассматриваются априорные оценки для решений уравнений

$$rt - s^2 = \varphi(x, y, z, p, q), \tag{1}$$

где $\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 = \text{const} > 0$ m раз непрерывно дифференцируемая функция ($m \geqslant 3$). Эти оценки являются обобщением оценок, полученных С. Н. Бернштейном (1) для уравнений $rt - s^2 = C$ ($C = \text{const} > 0$) и А. В. Погореловым для уравнений $rt - s^2 = \varphi(x, y)$ ($\varphi(x, y) \geqslant \text{const} > 0$). Полученные априорные оценки позволяют установить регулярность обобщенных решений уравнений (1).

2. Априорные оценки модуля решения и его первых производных. Рассмотрим в круге Ω: $x^2 + y^2 \leqslant R^2$ с границей Γ аналитическое решение $z(x, y)$ уравнения (1), которое на Γ обращается в аналитическую функцию $\psi(\theta)$ полярного угла θ. Функция $\varphi(x, y, z, p, q)$ предполагается аналитической в Ω по x, y и при всех конечных z, p, q. Далее считаем, что $\varphi'_z(x, y, z, p, q) \geqslant 0$ на всех непрерывно дифференцируемых в $\Omega + \Gamma$ функциях $z(x, y)$ *. Введем функцию

$$N_\varphi(\nu_1, \nu_2) = \sup \varphi(x, y, z, p, q),$$

где точная верхняя граница берется в области $x^2 + y^2 \leqslant R$, $|z| \leqslant \nu_1$, $\operatorname{grad}^2 z \leqslant \nu_2$.

Пусть γ — край поверхности $z = z(x, y)$ и P — произвольная точка γ. Обозначим $\mu(P) = \inf(a^2 + b^2)$, где точная нижняя граница берется по всем плоскостям $z = ax + by + c$, проходящим через точку P и касательную к γ в этой точке и оставляющих под собой кривую γ. Пусть $M(\psi) = \sup_{P \in \gamma} \mu(P)$. Оценка для $M(\psi)$ была получена С. М. Бернштейном (1) в зависимости от $\psi(\theta)$ и ее производных до третьего порядка. Ниже будет приведена оценка для $M(\psi)$ из других соображений.

Теорема 1. *Пусть относительно решения $z(x, y)$ и функции $\varphi(x, y, z, p, q)$ выполнены сформулированные выше условия. Тогда, если*

$$4R^2 N_\varphi(\nu_1(R), \nu_2(R)) \leqslant 1, \tag{2}$$

где $\nu_1(R) = (2 - \sqrt{3})R + R^2 + 3 \max_{0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi} |\psi(\theta)|$, $\nu_2(R) = {}^2/_3 + 4R^2 + 4M(\psi)$,

то имеют место неравенства

$$\max_{\Omega+\Gamma} |z| \leqslant (2 - \sqrt{3})R + R^2 + 3 \max_{0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi} |\psi(\theta)|,$$

$$\max_{\Omega+\Gamma} (\operatorname{grad}^2 z) \leqslant {}^2/_3 + 4R^2 + 4M(\psi).$$

---

* Условие $\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 = \text{const} > 0$, введенное в п. 1, предполагается выполненным.

Теорема 1 справедлива, если условие $\varphi'_z(x, y, z, p, q) \geqslant 0$ заменит условием $\varphi(x, y, z, p, q) \leqslant \Phi_0 \widetilde{R}(p, q)$, где $\Phi_0 = \text{const} > 0$ и $\widetilde{R}(p, q)$ – непрерывно дифференцируемая положительная функция, а условие (2 заменить условием $4R^2\Phi_0 \widetilde{N}_{\widetilde{R}}(\nu_2(R)) \leqslant 1/\Phi_0$, где $\widetilde{N}_{\widetilde{R}}(\nu_2) = \max\limits_{p^2+q^2 \leqslant \nu_2} \widetilde{R}(p, q)$.

3. Априорные оценки вторых производных решени в замкнутом круге. Пусть в уравнении (1) правая часть удовле творяет неравенству

$$\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 = \text{const} > 0$$

на всех непрерывно дифференцируемых в $\Omega + \Gamma$ функциях $z(x, y)$ пусть по-прежнему эта функция аналитична по $(x, y) \in \Omega$ и при все конечных z, p, q; выполнение неравенства $\varphi_z(x, y, z, p, q) \geqslant 0$ в настоя щем пункте необязательно. Пусть, далее, $\psi(\theta)$ — аналитическая функци и $z(x, y)$ — аналитическое решение уравнения (1), удовлетворяющее усло вию $z(x, y)|_\Gamma = \psi(\theta)$. Допустим, что нам известны оценки $\max\limits_{\Omega+\Gamma} |z| \leqslant L_0$, $\max\limits_{\Omega+\Gamma} (\text{grad}^2 z) \leqslant L_1$. Поставим задачу: получить аналогичные оценки вто рых производных функции $z(x, y)$. Оценки вторых производных в замк нутой области проводятся раздельно на границе и внутри круга. Пусть ρ, θ — полярные координаты на плоскости x, y. Оценка $z_{\theta\theta}$ на Γ триви альна. Оценки для $z_{\rho\theta}$ и $z_{\rho\rho}$ на Γ зависят от следующих величин а) максимума модуля $\psi(\theta)$ и ее производных до четвертого порядк включительно; б) чисел L_0, L_1 и k_0; в) числа $\Phi_0 = \max\{\sup|\varphi_\theta|, \sup|\varphi_z|, \sup|\varphi_{z_\rho}|, \sup|\varphi_{z_\theta}|\}$, где точная верхняя граница каждой из рассматри ваемых функций берется в области $R/2 \leqslant \rho \leqslant R$, $0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi$, $|z| \leqslant L_0$, $\text{grad}^2 z \leqslant L_1$.

Оценки вторых производных внутри Ω проводятся методом вспомо гательных функций, введенным С. Н. Бернштейном. Для наших целей удобна конструкция, введенная А. В. Погореловым в ([2]); именно, вспо могательные функции для получения оценок $r^2 + s^2$ и $s^2 + t^2$ имеют ви $w_1 = \lambda_1 r$, $w_2 = \lambda_2 t$, где λ_1 и $\lambda_2 > 0$ — некоторые известные функции x, y. В нашем случае берем $\lambda_1 = \lambda_2 = x^2 + y^2 + R^2$, где R — радиус круга Ω. Если радиус круга Ω достаточно мал, то для $|r|$, $|s|$, $|t|$ можно полу чить оценки в зависимости от $\varphi(x, y, z, p, q)$ и ее производных до второго порядка включительно в области $x^2 + y^2 \leqslant R^2$, $|z| \leqslant L_0$, $\text{grad}^2 z \leqslant L_1$. Окончательно результаты относительно оценок вторых производных можно сформулировать так.

Теорема 2. *Пусть относительно решения $z(x, y)$ и функции $\varphi(x, y, z, p, q)$ выполнены условия, сформулированные в п. 3. Тогда, если радиус R круга Ω удовлетворяет неравенству $4R^2 A_0 \leqslant 1$, где $A_0 = \max\{\sup|\varphi_{pp}|, \sup|\varphi_{pq}|, \sup|\varphi_{qq}|\}$, точные верхние границы указанных функций берутся в области $(x, y) \in \Omega$, $|z| \leqslant L_0$, $\text{grad}^2 z \leqslant L_1$, то для $|r|$, $|s|$, $|t|$ в $\Omega + \Gamma$ могут быть получены оценки, зависящие только от $\psi(\theta)$ и ее производных до четвертого порядка и от верхних границ модулей $\varphi(x, y, z, p, q)$ и ее частных производных по всем переменным первых двух порядков в области $x^2 + y^2 \leqslant R^2$, $|z| \leqslant L_0$, $\text{grad}^2 z \leqslant L_1$.*

Обозначим через $T_\varphi(\nu_1, \nu_2) = \max\{\sup|\varphi_{pp}|, \sup|\varphi_{pq}|, \sup|\varphi_{qq}|\}$, где точная верхняя граница $|\varphi_{pp}|$, $|\varphi_{pq}|$, $|\varphi_{qq}|$ берется в области $(x, y) \in \Omega$, $|z| \leqslant \nu_1$, $\text{grad}^2 z \leqslant \nu_2$. Из результатов С. Н. Бернштейна о разрешимости задачи Дирихле для уравнений эллиптического типа ([1]) и теорем 1 и 2 вытекает следующая теорема.

Теорема 3. *Рассмотрим в круге Ω: $x^2 + y^2 \leqslant R^2$ с границей Γ уравнение $rt - s^2 = \varphi(x, y, z, p, q)$. Пусть функция $\varphi(x, y, z, p, q)$ удовлетворяет следующим условиям:* а) *$\varphi(x, y, z, p, q)$ — аналитическая функция по $(x, y) \in \Omega$ и при всех конечных z, p, q;* б) *$\varphi_z(x, y, z, p, q) \geqslant 0$*

$\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 = \text{const} < 0$ *на всех непрерывно дифференцируемых в* $\Omega + \Gamma$ *функциях* $z(x, y)$. *Пусть* $\psi(\theta)$ — *аналитическая функция полярного угла* θ, *заданная на* Γ. *Тогда, если выполнены неравенства* $R^2 N_\varphi(\nu_1(R), \nu_2(R)) \leqslant 1$, $4R^2 T_\varphi(\nu_1(R), \nu_2(R)) \leqslant 1$, *где* $\nu_1(R) = (2 - \sqrt{3})R + R^2 + 3 \max_{0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi} |\psi(\theta)|$, $\nu_2(R) = {}^2/_3 + 4R^2 + 4M(\psi)$, *то существует аналитическое решение* $z(x, y)$ *уравнения* $rt - s^2 = \varphi(x, y, z, p, q)$, *обращенное выпуклостью в сторону* $z < 0$ *и обращающееся на* Γ *в функцию* $\psi(\theta)$.

Теорема 3 справедлива, если условие $\varphi_z \geqslant 0$ заменить условием

$$\varphi(x, y, z, p, q) \leqslant \Phi_0 \widetilde{R}(p, q), \tag{3}$$

условие $4R^2 N_\varphi(\nu_1(R), \nu_2(R)) \leqslant 1$ — условием $4R^2 N_{\widetilde{R}}(\nu_2(R)) \leqslant 1/\Phi_0$.

Отметим, что Лерей ([3]) получил априорные оценки для решений уравнений $rt - s^2 + g(r, s, t, p, q, x, y, z) + h(r, s, t, p, q, x, y, z) = 0$, где $g(r, s, t, p, q, x, y, z)$ — однородная функция первой степени по r, s, t, а $h(r, s, t, p, q, z, x, y)$ и ее производные оцениваются ограниченными функциями от p, q, z, x, y. Именно, в ([3]) получены оценки первых производных внутри и вторых производных в замкнутой области D в зависимости от краевых условий, свойств функции $g(r, s, t, p, q, z, x, y)$ ее производных, а также в зависимости от $\max |z|$ в области D $\max(p^2 + q^2)$ на границе D. Оценки, установленные в п. 3, получены при других условиях, чем в работе Лерея ([3]).

4. Пусть $z(x, y)$ m раз непрерывно дифференцируемое решение ($m \geqslant 6$) уравнения (1), обращенное выпуклостью в сторону $z < 0$, и пусть в круге Ω: $x^2 + y^2 \leqslant R^2$, где задана $z(x, y)$, известны оценки $\max_{\Omega+\Gamma} |z| \leqslant L_0$, $\max_{\Omega+\Gamma} (\text{grad}^2 z) \leqslant L_1$. Функция $\varphi(x, y, z, p, q)$ трижды непрерывно дифференцируема по $(x, y) \in \Omega$ и при всех конечных z, p, q. Далее, $\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 = \text{const} > 0$ на всех непрерывно дифференцируемых в $\Omega + \Gamma$ функциях $u(x, y)$.

Теорема 4. *Пусть относительно функции* $\varphi(x, y, z, p, q)$ *и решения* $z(x, y)$ *уравнения* (1) *выполнены условия, сформулированные в п.* 4. *Тогда, если радиус* R *круга* Ω *удовлетворяет неравенству* $4R^2 T_\varphi(L_0, L_1) \leqslant 1$, *то для вторых, третьих и четвертых производных функции* $z(x, y)$ *в круге* G_δ: $x^2 + y^2 \leqslant (R - \delta)^2$ *могут быть даны оценки в зависимости только от следующих величин:* $\delta > 0$, k_0, L_0, L_1, *верхней грани модулей функции* $\varphi(x, y, z, p, q)$ *и ее производных до третьего порядка включительно в области* $x^2 + y^2 \leqslant (R - \delta)^2$, $|z| \leqslant L_0$, $\text{grad}^2 z \leqslant L_1$.

Теорема 5. *Пусть в круге* Ω: $x^2 + y^2 \leqslant R^2$ *задано уравнение* $rt - s^2 = \varphi(x, y, z, p, q)$, *где функция* $\varphi(x, y, z, p, q)$ *трижды непрерывно дифференцируема по* $(x, y) \in \Omega$ *и при всех конечных значениях* z, p, q; *далее,* $\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 = \text{const} > 0$, $\varphi_z(x, y, z, p, q) \geqslant 0$ *на всех непрерывно дифференцируемых в* $\Omega + \Gamma$ *функциях* $u(x, y)$. *Пусть* $\psi(\theta)$ — *непрерывно дифференцируемая функция полярного угла* θ, *которая допускает равномерное приближение аналитическими функциями* $\psi_n(\theta)$ *вместе с первыми производными и при том так, что числа* $M(\psi_n)$ *равномерно ограничены сверху числом* M_0. *Пусть выполнены неравенства* *

$$5R^2 N_\varphi(\nu_1(R), \nu_2(R)) \leqslant 1, \quad 5R^2 T_\varphi(\nu_1(R), \nu_2(R)) \leqslant 1. \tag{4}$$

Тогда существует трижды непрерывно дифференцируемая внутри Ω *функция* $z(x, y)$, *которая удовлетворяет внутри* Ω *уравнению* $rt - s^2 = \varphi(x, y, z, p, q)$, *обращающаяся на* Γ *в* $\psi(\theta)$. *Функция* $z(x, y)$ *обращена выпуклостью в сторону* $z < 0$.

---

* Величины $\nu_1(R)$, $\nu_2(R)$ определены в п. 1; в величину $\nu_2(R)$ вместо $M(\psi)$ здесь подставлено число M_0.

Как и выше, условие $\varphi_z \geqslant 0$ можно заменить условием (3). Теорема будет тогда справедлива, если (4) заменить неравенством $5R^2 N_{\widetilde{R}}(\nu_2(R)) \leqslant 1/\Phi_0$.

5. Как известно, всякая выпуклая функция почти везде имеет втор дифференциал. Будем теперь понимать под обобщенным решением урав ния (1), где $\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 = \text{const} > 0$ — непрерывная функция сво переменных, выпуклую функцию $z(x, y)$, удовлетворяющую уравнению почти везде. Пусть D — выпуклая область, в которой задано обобщенн решение уравнения (1); тогда для всякой замкнутой подобласти D_δ, у ленной от границы D на положительное расстояние $\delta > 0$, функция $z(x,$ непрерывно дифференцируема и $\sup\limits_{D_\delta} \operatorname{grad}^2 z < +\infty$. Пусть X — внутренн точка D_δ и U — круговая окрестность точки X, содержащаяся в D_δ. Тог непрерывно дифференцируемая функция $\psi(\theta) = z|_{\text{гр}\cdot U}$ допускает равноме ное приближение аналитическими функциями $\psi_n(\theta)$ вместе с первыми пр изводными и при том так, что $M(\psi_n) \leqslant \sup\limits_{D_\delta} (1 + \operatorname{grad}^2 z)$.

Пусть функция $\varphi(x, y, z, p, q)$ удовлетворяет условию $\varphi_z \geqslant a = \text{const}$ на всех непрерывно дифференцируемых функциях $u(x, y)$ или услов $\varphi(x, y, z, p, q) \leqslant \Phi_0 \widetilde{R}(p, q)$, где $\Phi_0 = \text{const} > 0$, $\widetilde{R}(p, q) \geqslant R_0 = \text{const} >$ Тогда можно доказать, что если обобщенные решения $z_1(x, y)$ и $z_2(x,$ уравнения (1), обращенные выпуклостью в сторону $z < 0$, совпадают границе выпуклой области D, то $z_1(x, y)$ и $z_2(x, y)$ совпадают во вс области D (функции $z_1(x, y)$ и $z_2(x, y)$ считаются определенными и непр рывными в замкнутой области D).

Из изложенного выше вытекает следующая теорема.

Теорема 6. *Пусть функция $z(x, y)$ — обобщенное решение урав ния* (1) *в выпуклой области D и пусть функция $\varphi(x, y, z, p, q)$ удов творяет условиям, сформулированным в* п. 5. *Тогда, если функц $\varphi(x, y, z, p, q) \geqslant k_0 > 0$ трижды непрерывно дифференцируема по x, y области Ω и при всех конечных z, p, q, то функция $z(x, y)$ по крайн мере четырежды непрерывно дифференцируема внутри D.*

Ленинградский государственный
педагогический институт

Поступило
24 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Бернштейн, Сообщ. Харьковск. матем. общ., **11** (1908). [2] А. В. Погорелов, Матем. сборн., **31**, в. 1 (1952). [3] J. Leray, J. de math. pures et appl., **18** (1939).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИКА

В. С. ВИДЕНСКИЙ

О ВЗАИМНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ НУЛЕЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПОЛИНОМОВ, НАИМЕНЕЕ УКЛОНЯЮЩИХСЯ ОТ НУЛЯ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 28 IV 1957)

Среди многих замечательных свойств, которыми обладают многочлены Чебышева $T_n(x) = \cos n \arccos x$, известно следующее: нули двух последовательных многочленов $T_n(x)$ и $T_{n+1}(x)$ взаимно разделены; точки максимального отклонения обоих многочленов также взаимно разделены. Это утверждение легко проверяется непосредственно, так как для многочлена $T_n(x)$ мы знаем явные выражения его нулей $\left(x_{k,n} = \cos \frac{2k-1}{n}\pi, \right.$ $\left. 1 \leqslant k \leqslant n\right)$ и точек его максимального отклонения $\left(\xi_{k,n} = \cos \frac{k\pi}{n},\ 0 \leqslant k \leqslant n\right)$.

В настоящей заметке дается обобщение рассматриваемого факта при достаточно широких предположениях относительно вводимых ниже функций.

Пусть $f(x)$ — функция, непрерывная вместе со своей первой производной на отрезке $[a, b]$; нуль x_0 функции $f(x)$ будем считать простым, если $f'(x_0) \neq 0$, в противном случае нуль x_0 будем считать двойным.

Теорема. *Пусть на отрезке* $[a, b]$ *даны две непрерывные вместе со своими первыми производными функции* $t_n(x)$ *и* $t_{n+1}(x)$, *обладающие следующими свойствами*:

1) $t_n(x)$ *имеет* n *простых нулей в промежутке* (a, b): $x_1 < x_2 < \ldots < x_n$; $t_{n+1}(x)$ *имеет* $n+1$ *простых нулей в промежутке* (a, b): $y_1 < y_2 < \ldots < y_{n+1}$;

2) *любая линейная комбинация* $\lambda t_n(x) + \mu t_{n+1}(x)$ (λ, μ *вещественные*, $\lambda^2 + \mu^2 \neq 0$) *имеет* $\leqslant n+1$ *нулей на отрезке* $[a, b]$;

3) *на отрезке* $[a, b]$

$$|t_n(x)| \leqslant 1, \quad |t_{n+1}(x)| \leqslant 1,$$

причем в $n+1$ *различных точках* $\xi_1 < \xi_2 < \ldots < \xi_{n+1}$ *и в* $n+2$ *различных точках* $\eta_1 < \eta_2 < \ldots < \eta_{n+2}$ *выполняются соотношения*

$$t_n(\xi_k) = (-1)^k \quad (k = 1, \ldots, n+1), \tag{1}$$

$$t_n(\eta_k) = (-1)^k \quad (k = 1, \ldots, n+2). \tag{2}$$

Тогда справедливы неравенства

$$a \leqslant \eta_1 \leqslant \xi_1 < \eta_2 < \xi_2 < \ldots < \eta_{n+1} < \xi_{n+1} \leqslant \eta_{n+2} \leqslant b, \tag{3}$$

$$a < y_1 < x_1 < y_2 < \ldots < x_n < y_{n+1} < b. \tag{4}$$

Неравенства (3) тесно связаны с теоремой С. Н. Бернштейна ((1), стр. 87) о точках максимального отклонения наименее уклоняющихся от нуля полиномов, образованных из систем Чебышева. Эти неравенства (3) могут быть установлены с помощью рассуждений, близких к приведенным в монографии (1). Мы, однако, дадим здесь несколько иное доказательство *, имея в виду использовать его при выводе неравенств (4).

Сперва покажем, что имеют место неравенства (3). С этой целью рассмотрим функцию

$$\Phi(x) = t_{n+1}^2(x) - t_n^2(x). \tag{5}$$

В силу предположения 2) функция $\Phi(x)$ может на $[a, b]$ обращаться в нуль $\leqslant 2n+2$ раз. Из равенств (2) следует, что в каждом промежутке (η_k, η_{k+1}) лежит один нуль функции $t_{n+1}(x)$, а именно y_k. Так как из (5) вытекает, что при всех k

$$\Phi(\eta_k) \geqslant 0, \quad \Phi(\xi_k) \leqslant 0, \tag{6}$$

то на отрезке $[\eta_k, \eta_{k+1}]$ имеем

$$\Phi(\eta_k) \geqslant 0, \quad \Phi(y_k) \leqslant 0, \quad \Phi(\eta_{k+1}) \geqslant 0 \tag{7}$$

и, следовательно, на этом отрезке функция $\Phi(x)$ имеет не менее двух нулей.

Учитывая далее, что если внутренняя точка η_k промежутка (a, b) является нулем функции $\Phi(x)$, то η_k будет двойным нулем этой функции, заключаем, что функция $\Phi(x)$ имеет $2n+2$ нулей на отрезке $[\eta_1, \eta_{n+2}]$. Аналогично доказывается, что на каждом отрезке $[\xi_k, \xi_{k+1}]$ лежит $\geqslant 2$ нулей и что на отрезке $[\xi_1, \xi_{n+1}]$ лежит не менее $2n$ нулей $\Phi(x)$.

Покажем теперь, что

$$\eta_1 \leqslant \xi_1, \quad \xi_{n+1} \leqslant \eta_{n+2}. \tag{8}$$

Это очевидно, если $\eta_1 = a$, $\eta_{n+2} = b$. Пусть $\eta_1 > a$; предположим, вопреки (8), что $a \leqslant \xi_1 < \eta_1$. Тогда из (6) следовало бы, что на интервале $[\xi_1, \eta_1)$ непременно должен лежать нуль $\Phi(x)$, но это невозможно, так как все $2n+2$ нулей этой функции лежат на отрезке $[\eta_1, \eta_{n+2}]$. Второе из неравенств доказывается аналогично.

Убедимся, что любой отрезок $[\eta_k, \eta_{k+1}]$ $(k = 2, \ldots, n)$ может содержать $\leqslant 1$ точек ξ_j. Если бы $\eta_k = \xi_j$, $\eta_{k+1} = \xi_{j+l}$, то эти точки были бы двойными нулями $\Phi(x)$, и так как, кроме того, $\Phi(x_i) \geqslant 0$, $\Phi(y_i) \leqslant 0$, то на отрезке $[\eta_k, \eta_{k+1}]$ лежало бы $\geqslant 5$ нулей, откуда следует, что на отрезке $[\eta_1, \eta_{n+2}]$ должно быть $\geqslant 2n+3$ нулей $\Phi(x)$.

Если $\eta_k = \xi_j < \xi_{j+1} < \eta_{k+1}$, то интервал $[\eta_k, \eta_{k+1})$ содержит $\geqslant 4$ нулей, откуда вновь вытекает, что общее число нулей $\geqslant 2n+3$. Точно так же из допущения $\eta_k < \xi_j < \xi_{j+1} < \eta_{k+1}$ следует, что либо внутри промежутка (η_k, η_{k+1}) содержится $\geqslant 4$ нулей $\Phi(x)$, либо на отрезке $[\eta_k, \eta_{k+1}]$ содержится $\geqslant 5$ нулей.

Далее имеем

$$\xi_1 < \eta_2, \quad \eta_{n+1} < \xi_{n+1}. \tag{9}$$

---

* Сходный прием применялся мною в заметке (2).

Действительно, если бы $\eta_2 \leqslant \xi_1$, то, так как отрезок $[\eta_2, \eta_{n+1}]$ может содержать $\leqslant n-1$ точек ξ_j, мы имели бы $\eta_{n+1} < \xi_n < \xi_{n+1} \leqslant \eta_{n+2}$, и в интервале $(\eta_{n+1}, \eta_{n+2}]$ лежало бы $\geqslant 3$ нулей $\Phi(x)$, что ведет к противоречию. Точно так же получим, что $\eta_{n+1} < \xi_{n+1}$.

Установим еще неравенства

$$\eta_2 < \xi_2, \quad \xi_n < \eta_{n+1}. \tag{10}$$

В самом деле, если бы $\eta_2 > \xi_2$, то в интервале $[\eta_1, \eta_2)$ лежало бы $\geqslant 3$ нулей $\Phi(x)$, а это невозможно. Из гипотезы же, что $\eta_2 = \xi_2$, следует, что $\eta_3 < \xi_3 < \eta_4$, откуда заключаем, что или в интервале $[\eta_1, \eta_4)$ лежит $\geqslant 7$ нулей, или на отрезке $[\eta_1, \eta_4]$ лежит $\geqslant 8$ нулей $\Phi(x)$, но каждый из этих выводов приводит к противоречию. Аналогично доказывается, что $\xi_n < \eta_{n+1}$.

Таким образом, мы показали, между прочим, что каждый из отрезков $[\eta_k, \eta_{k+1}]$ $(k = 1, \ldots, n+1)$ содержит одну и только одну точку ξ_j.

Из (8), (9) и (10) имеем $\eta_1 \leqslant \xi_1 < \eta_2 < \xi_2$. Предположим по индукции, что уже доказаны неравенства

$$\eta_1 \leqslant \xi_1 < \eta_2 < \xi_2 < \ldots < \eta_r < \xi_r$$

при некотором r $(2 \leqslant r \leqslant n)$. Покажем, что тогда

$$\xi_r < \eta_{r+1} < \xi_{r+1}.$$

Если бы $\xi_r \geqslant \eta_{r+1}$, то на отрезке $[\eta_{r+1}, \eta_{n+2}]$ лежало бы $n+2-r$ точек ξ_j; следовательно, по крайней мере на один из $n+1-r$ отрезков $[\eta_{r+k}, \eta_{r+k+1}]$ $(k = 1, \ldots, n+1-r)$ попало бы 2 точки ξ_j, что не может иметь места. Точно так же, если бы $\xi_{r+1} \leqslant \eta_{r+1}$, то на отрезок $[\eta_1, \eta_{r+1}]$ попало бы $r+1$ точек ξ_j и, следовательно, на один из r отрезков $[\eta_k, \eta_{k+1}]$ $(k = 1, \ldots, r)$ попало бы 2 точки ξ_j. Итак, неравенства (3) доказаны.

Перейдем к доказательству неравенств (4). Покажем прежде всего, что $y_1 < x_1$, $x_n < y_{n+1}$.

Допустим, от противного, что $x_1 \leqslant y_1$. Тогда в силу неравенств

$$\Phi(\eta_1) \geqslant 0, \quad \Phi(\xi_1) \leqslant 0, \quad \Phi(x_1) \geqslant 0, \quad \Phi(y_1) \leqslant 0, \quad \Phi(\eta_2) \geqslant 0,$$

либо в интервале $[\eta_1, \eta_2)$ будет лежать $\geqslant 3$ нулей $\Phi(x)$, либо на отрезке $[\eta_1, \eta_2]$ будет $\geqslant 4$ нулей, что, как было показано при выводе неравенств (3), приводит к противоречию. Далее, из (3) и очевидных неравенств $\xi_k < x_k < \xi_{k+1}$, $\eta_k < y_k < \eta_{k+1}$ непосредственно получим

$$x_{k-2} < \xi_{k-1} < \eta_k < y_k < \eta_{k+1} < \xi_{k+1} < x_{k+1} \quad (k = 3, \ldots, n-1),$$

т. е. $x_{k-2} < y_k < x_{k+1}$. Установим, что

$$x_{k-1} < y_k < x_k.$$

Из (5) следует, что $\Phi(y_k) \leqslant 0$. Если $\Phi(y_k) = 0$, то y_k — двойной нуль функции $\Phi(x)$, и, значит, y_k совпадает с одной из двух точек x_{k-1} или x_k. Допустим для определенности, что $y_k = x_k$, тогда выполняются неравенства

$$\eta_k < y_k = x_k < \xi_{k+1} < \eta_{k+1},$$
$$\Phi(\eta_k) \geqslant 0, \quad \Phi(y_k) = 0, \quad \Phi(\xi_{k+1}) \leqslant 0, \quad \Phi(\eta_{k+1}) \geqslant 0,$$

из которых следует, что на отрезке $[x_k, \eta_{k+1}] \subset (\eta_k, \eta_{k+1}]$ должно быт $\geqslant 3$ нулей, если $\Phi(\eta_k) > 0$, или $\geqslant 4$ нулей, если $\Phi(\eta_k) = 0$. Аналогичн доказывается, что $y_k \neq x_{k-1}$. Итак, $\Phi(y_k) < 0$. Если бы $x_k < y_k$, то и неравенств

$$\eta_k < \xi_k < x_k < y_k < \eta_{k+1},$$

$$\Phi(\eta_k) \geqslant 0, \quad \Phi(\xi_k) \leqslant 0, \quad \Phi(x_k) \geqslant 0, \quad \Phi(y_k) < 0, \quad \Phi(\eta_{k+1}) \geqslant 0$$

вытекало бы, что в промежутке (η_k, η_{k+1}) должно лежать $\geqslant 4$ нулей Так же получаем неравенство $x_{k-1} < y_k$. Теорема полностью доказана *

Если не предполагать дифференцируемости функций $t_n(x)$ и $t_{n+1}(x)$ а кратность нулей определять как в монографии ([1]) (стр. 8), то в нера венствах (3) и (4) знаки $<$ надо, вообще говоря, заменить знаками $\leqslant$

Аткинсон ([3]) недавно рассмотрел многочлены $p_n(x) = x^n + a_{n-1}x^{n-1} + \ldots + a_0$, наименее уклоняющиеся от нуля на отрезке $[a, b]$ с непрерывным и положительным на этом отрезке весом $w(x)$. Он уста новил, что нули двух последовательных многочленов $p_n(x)$ и $p_{n+1}(x)$ взаимно разделены. Это утверждение является частным случаем доказан ной теоремы. Действительно, если в проведенных рассуждениях принят обычный в алгебре способ подсчета кратности нулей $t_n(x) = w(x)\, p_n(x)$ то мы немедленно придем к заключению, что в случае недифференци руемости $w(x)$, хотя в неравенствах (3), быть может, в некоторых места знаки $<$ надо заменить знаками $\leqslant$, в неравенствах (4) всюду сохраняютс знаки строгого неравенства.

Кроме естественного применения нашей теоремы к двум последова тельным полиномам $t_n(x) = \sum_0^n a_k \varphi_k(x)$, $t_{n+1}(x) = \sum_0^{n+1} a_k \varphi_k(x)$, наимен уклоняющимся от нуля, где $\{\varphi_\nu(x)\}_{\nu=0}^n$ и $\{\varphi_\nu(x)\}_{\nu=0}^{n+1}$ образуют систем Чебышева ([1], стр. 87), укажем здесь еще следующий пример. Пр исследовании вопроса о наилучшем приближении $|x|$ С. Н. Бернштей ([1], стр. 58) рассматривал полиномы-осцилляторы $P_k(x)$ и $P_{k+1}(x)$ с системы Декарта $\{\varphi_\nu(x)\}_{\nu=0}^n$, лишенные, соответственно, функции $\varphi_k(x)$ и $\varphi_{k+1}(x)$. Из доказанной теоремы следует, что нули и точки максимал ного отклонения $P_k(x)$ перемежаются, соответственно, с нулями и то ками максимального отклонения $P_{k+1}(x)$.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
27 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Бернштейн, Экстремальные свойства полиномов и наилучшее приближ ние непрерывных функций одной вещественной переменной, М.— Л., 1937. [2] В. С. В денский, ДАН, **67**, № 5 (1949). [3] F. V. Atkinson, Proc. Am. Math. Soc., **7**, № 267 (1956).

* Эта теорема была доказана в конце 1946 г., тогда же докладывалась на сем наре С. Н. Бернштейна в Московском государственном университете и вошла в м дипломную работу, защищенную в 1947 г.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИКА

И. М. ГАНЗБУРГ

ОБОБЩЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С. М. НИКОЛЬСКОГО и А. Ф. ТИМАНА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 27 IV 1957)

Пусть $MH^{(\alpha)}$ — класс функций $f(x)$, заданных на отрезке $[-1, 1]$ и удовлетворяющих условию

$$|f(x') - f(x'')| \leqslant M |x' - x''|^{\alpha} \quad (0 < \alpha \leqslant 1), \tag{1}$$

каковы бы ни были $x', x'' \in [-1, 1]$, а $s_n(f, x)$ — частная сумма первых $n+1$ членов ряда П. Л. Чебышева для $f(x)$, т. е.

$$s_n(f, x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{p=1}^{n} a_p \cos p \arccos x;$$
$$a_p = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{f(u) \cos p \arccos u}{\sqrt{1-u^2}}\, du. \tag{2}$$

В теории приближения функций на конечном отрезке играют роль суммы

$$\sigma_{n,k}(f, x) = \frac{1}{k+1} \sum_{\nu=n-k}^{n} s_\nu(f, x) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots;\ 0 \leqslant k \leqslant n),$$

представляющие собой усеченные средние арифметические сумм П. Л. Чебышева.

Представляет интерес задача определения асимптотического поведения верхней грани уклонений функций $f(x)$ от их сумм $\sigma_{n,k}(f, x)$, распространенной на класс $H^{(\alpha)}$, т. е. асимптотической оценки величины

$$\mathcal{E}_n(MH^{(\alpha)}, x) = \sup_{f \in MH^{(\alpha)}} |f(x) - \sigma_{n,k}(f, x)|.$$

При $k = 0$ и $\alpha = 1$ эта задача была решена С. М. Никольским ([1]), при $k = 0$ и $0 < \alpha < 1$ А. Ф. Тиманом ([3]) *.

В настоящей заметке устанавливается асимптотическое выражение $\mathcal{E}_n(MH^{(\alpha)}, x)$ $(0 < \alpha \leqslant 1)$ равномерно на сегменте $[-1, 1]$ при любых $0 \leqslant k \leqslant n$ $(0 < \alpha < 1)$ и $0 \leqslant k \leqslant n\theta$, $0 \leqslant \theta < 1$ $(\alpha = 1)$.

Теорема. *При $n \to \infty$ имеет место асимптотическое равенство*

$$\mathcal{E}_n \equiv \mathcal{E}_n(MH^{(\alpha)}, x) = \frac{2^{\alpha+1} M}{\pi^2 n^{\alpha}} (\sqrt{1-x^2})^{\alpha} \int_{0}^{\pi/2} t^{\alpha} \sin t\, dt \cdot \ln \frac{n+1}{k+1} + O\left(\frac{1}{n^{\alpha}}\right), \tag{3}$$

где $O(1)$ означает величину, равномерно ограниченную относительно всех $x \in [-1, 1]$ и всех k $(0 \leqslant k \leqslant n$ при $0 < \alpha < 1$ и $0 \leqslant k \leqslant n\theta$ $(\theta < 1)$ при $\alpha = 1)$.

Доказательство. Полагаем $M = 1$. Рассмотрим сначала случай

* Случай $\alpha = 0$ был исследован Л. М. Абрамовым ([5]) (частные случаи см. ([2, 4])).

$0<\alpha<1$. Нетрудно видеть, что верхняя грань $\mathcal{E}_n(H^{(\alpha)}, x)$ совпадает верхней гранью $\mathcal{E}_n(\widetilde{H}^{(\alpha)}, y)$, распространенной на класс $\widetilde{H}^{(\alpha)}$ четных функций $\varphi(u)$ периода 2π, удовлетворяющих условиям

$$|\varphi(u')-\varphi(u'')|\leqslant|\cos u'-\cos u''|^{\alpha},$$
$$u',\ u''\in[0,\ \pi],\quad \varphi(y)=0\quad (y=\arccos x).$$

Отсюда

$$\mathcal{E}_n=\sup_{\varphi\in\widetilde{H}^{(\alpha)}}\left|\frac{1}{2\pi(k+1)}\int_0^{\pi}\left\{\frac{\sin\frac{2n+1-k}{2}(u+y)\cdot\sin\frac{k+1}{2}(u+y)}{\sin^2\frac{u+y}{2}}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{\sin\frac{2n+1-k}{2}(u-y)\cdot\sin\frac{k+1}{2}(u-y)}{\sin^2\frac{u-y}{2}}\right\}du\right|=\sup_{\varphi\in\widetilde{H}^{(\alpha)}}|I(\varphi)|.$$

Не ограничивая общности, можно считать, что $0\leqslant x\leqslant 1$.

Из соотношений

$$\int_0^{\pi}\varphi(t)\left[\frac{1}{\sin^2\frac{t\pm y}{2}}-\frac{4}{(t\pm y)^2}\right](t\pm y)^2R_{m,k}(t\pm y)\,dt=O\left(\frac{1}{n^{\alpha}}\right),$$

$$\int_y^{\pi+y}\varphi(t-y)R_{m,k}(t)\,dt+\int_y^{\pi-y}\varphi(t+y)R_{m,k}(t)\,dt=O\left(\frac{1}{n^{\alpha}}\right),$$

где $R_{m,k}(t)=\dfrac{2\sin\frac{m+1}{2}t\cdot\sin\frac{k+1}{2}t}{\pi(k+1)t^2}$, $m=2n-k$, следует справедливость равенства

$$I(\varphi)=\int_0^{y}[\varphi(y-t)+\varphi(y+t)]R_{m,k}(t)\,dt+O\left(\frac{1}{n^{\alpha}}\right).$$

Вводя обозначение

$$y=\frac{2r+1}{m+1}\pi+\delta,$$

где r принимает натуральные значения и $0\leqslant\delta<2\pi/(m+1)$, мы после ряда преобразований получим из (6)

$$I(\varphi)=\frac{(m+1)^2}{2\pi^3(k+1)}\sum_{i=1}^{r}(-1)^{i-1}\frac{\sin\left(\frac{k+1}{m+1}i\pi\right)}{i^2}\times$$
$$\times\int_0^{\pi/(m+1)}\sin\frac{m+1}{2}u\left[\varphi\left(y+u-\frac{2i\pi}{m+1}\right)+\varphi\left(y-u+\frac{2i\pi}{m+1}\right)-\right.$$
$$\left.-\varphi\left(y-u-\frac{2i\pi}{m+1}\right)-\varphi\left(y+u+\frac{2i\pi}{m+1}\right)\right]du+O\left(\frac{1}{n^{\alpha}}\right).$$

Так как $\varphi(t)$ принадлежит классу $\widetilde{H}^{(\alpha)}$ [4], то

$$|I(\varphi)|\leqslant\frac{2^{\alpha-1}(m+1)^2}{\pi^3(k+1)}\sum_{i=1}^{r}\frac{\left|\sin\frac{k+1}{m+1}i\pi\right|}{i^2}\left[\sin^{\alpha}\left(y-\frac{2i\pi}{m+1}\right)+\sin^{\alpha}\left(y+\frac{2i\pi}{m+1}\right)\right]\times$$
$$\times\int_0^{\pi/(m+1)}\sin\frac{m+1}{2}u\cdot(\sin u)^{\alpha}du+O\left(\frac{1}{n^{\alpha}}\right)$$

равномерно для всех $\varphi(t)\in\widetilde{H}^{(\alpha)}$.

С другой стороны, можно указать такую функцию $\varphi_n(x) \in \widetilde{H}^{(\alpha)}$, для которой интеграл $I(\varphi_n)$ с точностью до слагаемого порядка $O\left(\frac{1}{n^\alpha}\right)$ совпадает с правой частью (7).

В самом деле, определим на $[0, \pi]$ четную периода 2π функцию $\varphi(t) \equiv \varphi_n(t)$, принимающую следующие значения:

$$0 \leqslant t \leqslant \delta + \frac{\pi}{m+1};$$

$$(-1)^i 2^{\alpha-1} \sin^\alpha\left(y - \frac{2i+1}{m+1}\pi\right) \times \sin^\alpha\left(y - t - \frac{2i\pi}{m+1}\right) + \beta_i, \quad y - \frac{2i+1}{m+1}\pi \leqslant t \leqslant y - \frac{2i\pi}{m+1}, \quad i = r-1, r-2, \ldots, 1;$$

$$(-1)^{i-1} 2^{\alpha-1} \sin^\alpha\left(y - \frac{2i+1}{m+1}\pi\right) \times \sin^\alpha\left(\frac{2i\pi}{m+1} + t - y\right) + \beta_i, \quad y - \frac{2i\pi}{m+1} \leqslant t \leqslant y - \frac{2i-1}{m+1}\pi, \quad i = r, r-1, \ldots, 2;$$

$$y - \frac{2\pi}{m+1} \leqslant t \leqslant y + \frac{4\pi}{m+1};$$

$$(-1)^{i-1} 2^{\alpha-1} \sin^\alpha\left(y + \frac{2i-1}{m+1}\pi\right) \times \sin^\alpha\left(\frac{2i\pi}{m+1} - t + y\right) + \gamma_i, \quad y + \frac{2i-1}{m+1}\pi \leqslant t \leqslant y + \frac{2i\pi}{m+1}, \quad i = 3, 4, \ldots, \mu;$$

$$(-1)^i 2^{\alpha-1} \sin^\alpha\left(y + \frac{2i-1}{m+1}\pi\right) \times \sin^\alpha\left(t - \frac{2i\pi}{m+1} - y\right) + \gamma_i, \quad y + \frac{2i\pi}{m+1} \leqslant t \leqslant y + \frac{2i+1}{m+1}\pi, \quad i = 2, 3, \ldots, \mu - 1;$$

$$y + \frac{2\mu\pi}{m+1} \leqslant t \leqslant y + \frac{2(\mu+2)\pi}{m+1};$$

$$(-1)^{i-1} 2^{\alpha-1} \sin^\alpha\left(y + \frac{2i+1}{m+1}\pi\right) \times \sin^\alpha\left(\frac{2i\pi}{m+1} - t + y\right) + \delta_i, \quad y + \frac{2i-1}{m+1}\pi \leqslant t \leqslant y + \frac{2i\pi}{m+1}, \quad i = \mu+3, \mu+4, \ldots, r;$$

$$(-1)^i 2^{\alpha-1} \sin^\alpha\left(y + \frac{2i+1}{m+1}\pi\right) \times \sin^\alpha\left(t - y - \frac{2i\pi}{m+1}\right) + \delta_i, \quad y + \frac{2i\pi}{m+1} \leqslant t \leqslant y + \frac{2i+1}{m+1}\pi, \quad i = \mu+2, \mu+3, \ldots, r-1$$

$$y + \frac{2r\pi}{m+1} \leqslant t \leqslant \pi,$$

где μ — наибольшее четное число, для которого еще $y + \frac{2\mu\pi}{m+1} < \frac{\pi}{2}$; β_i, γ_i и δ — константы, обеспечивающие непрерывность функции $\varphi_n(t)$ ($\beta_1 = \gamma_2 = \gamma_\mu = \delta_{\mu+2} = 0$).

Введенная функция $\varphi_n(t)$ принадлежит $\widetilde{H}^{(\alpha)}$ и действительно обращает неравенство (7) в асимптотическое равенство.

Таким образом, если учесть еще соотношения

$$(\sin u)^\alpha - u^\alpha = O(u^{3\alpha}), \quad \sin^\alpha\left(y \pm \frac{2i\pi}{m+1}\right) - (\sin y)^\alpha = O\left(\frac{i^\alpha}{m^\alpha}\right),$$

находим

$$\mathcal{E}_n = \frac{(2\sin y)^\alpha}{(m+1)^\alpha}\,\frac{2^{\alpha+1}(m+1)}{\pi^3(k+1)}\sum_{i=1}^{r}\frac{\left|\sin\frac{k+1}{m+1}\,i\pi\right|}{i^2}\int_0^{\pi/2} t^\alpha \sin t\,dt + O\left(\frac{1}{n^\alpha}\right).$$

Из (8) после некоторых преобразований следует

$$\mathcal{E}_n = \frac{2^{\alpha+1}\,(\sqrt{1-x^2})^\alpha}{\pi^2 n^\alpha}\int_0^{\pi/2} t^\alpha \sin t\,dt\cdot\ln\frac{n+1}{k+1} + O\left(\frac{1}{n^\alpha}\right).$$

В случае $\alpha = 1$ класс $H^{(1)}$ совпадает с классом W функций $f(x)$ имеющих почти всюду на $[-1, 1]$ ограниченную производную $f'(x)$ $|f'(x)| \leqslant 1$. При этом вопрос сводится к асимптотической оценке верней грани интеграла

$$I^* = \frac{1}{\pi(k+1)}\left|\int_0^{\pi}\left\{\sin t\sum_{\nu=n-k}^{n}\left[D_\nu^{(1)}(t-y) + D_\nu^{(1)}(t+y)\right]\right\} f'(\cos t)\,dt\right|,$$

где

$$D_\nu^{(1)}(u) = \sum_{i=\nu+1}^{\infty}\frac{\sin iu}{i},$$

а верхняя грань распространена на класс W.

Производя дважды преобразование Абеля в ядрах $D_\nu^{(1)}(t \pm y)$ и принимая во внимание некоторые известные оценки, получим соотношение

$$I^* = \frac{1}{\pi(k+1)}\left|\sum_{\nu=n-k}^{n}\frac{1}{\nu+1}\left\{\int_0^{y-1/n} + \int_{y+1/n}^{\pi}\left[\frac{\cos\frac{2\nu+1}{2}(t-y)}{\sin\frac{t-y}{2}} + \right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left. + \frac{\cos\frac{2\nu+1}{2}(t+y)}{\sin\frac{t+y}{2}}\right]\sin t\cdot f'(\cos t)\,dt\right\}\right| + O\left(\frac{1}{n}\right),$$

где в случае $y < 1/n$ пределы интегрирования $y - 1/n$ и $y + 1/n$ з меняются оба на $1/n$.

После ряда выкладок приходим к асимптотическому равенству

$$\mathcal{E}_n(H^{(1)}, x) = \frac{4}{\pi^2 n}\sqrt{1-x^2}\ln\frac{n+1}{k+1} + O\left(\frac{1}{n}\right).$$

Объединяя (9) и (10), получим соотношение (3) для любого $(0 < \alpha \leqslant 1)$.

Выражаю благодарность проф. А. Ф. Тиману за постановку задач и обсуждение результатов.

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
3 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., **10**, 295 (1946). [2] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., **4**, 509 (1940). [3] А. Ф. Тиман, ДАН, № 6, 969 (1951). [4] А. Ф. Тиман, ДАН, **61**, № 6, 989 (1948). [5] Л. М. Абрам ДАН, **98**, 173 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИКА

С. И. ЗУХОВИЦКИЙ и Г. И. ЭСКИН

О ПРИБЛИЖЕНИИ АБСТРАКТНЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ НЕОГРАНИЧЕННЫМИ ОПЕРАТОР-ФУНКЦИЯМИ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 26 IV 1957)

1. Пусть дана система линейных дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} + \sum_{k=1}^{n} p_{ik}(t)\, x_k = f_i(t) \quad (0 \leqslant t \leqslant 2\pi) \quad (i = 1,2, \ldots, m) \qquad (1)$$

и пусть отыскивается такое решение этой системы, которое удовлетворяет некоторым краевым условиям, например $x_k(0) = x_k(2\pi)$ $(k = 1, \ldots, n)$ и принадлежит наперед заданному классу D вектор-функций $x = (x_1(t), x_2(t), \ldots, x_n(t))$.

Если в классе D нет такого (точного) решения, то можно ставить вопрос об отыскании в нем наилучшего приближенного решения системы (1), т. е. такой вектор-функции $x_0 = (x_{10}(t), x_{20}(t), \ldots, x_{n0}(t))$, что

$$\max_i \left\| \frac{dx_{i0}}{dt} + \sum_{k=1}^{n} p_{ik}(t)\, x_{k0} - f_i(t) \right\| = \inf_{x \in D} \max_i \left\| \frac{dx_i}{dt} + \sum_{k=1}^{n} p_{ik}(t)\, x_k - f_i(t) \right\|.$$

При каждом $i = 1, 2, \ldots, m$ левую часть i-го уравнения системы (1) можно рассматривать как значение оператора A_i, действующего из гильбертова пространства H вектор-функций $x = (x_1(t), x_2(t), \ldots, x_n(t))$ (где $x_k(t) \in L^2(0, 2\pi)$ $(k = 1, 2, \ldots, n)$ и $\| x \|_H = \left(\sum_{k=1}^{n} \| x_k \|^2_{L^2} \right)^{1/2}$) в $L^2(0, 2\pi)$.

Такая же задача может быть поставлена, когда речь идет вообще о системе операторных уравнений. Уточняя, допустим, что на некотором компакте Q рассматривается оператор-функция $A(q)$, представляющая собою при каждом $q \in Q$ линейный оператор, действующий из гильбертова пространства H_1 в гильбертово пространство H_2, с общей для всех $q \in Q$ областью определения D, причем для каждого фиксированного $x \in H_1$ функция $A(q)x$ со значениями в H_2 непрерывна на Q. Пусть $f(q)$ — непрерывная на Q функция со значениями в H_2. Задача заключается в отыскании вектора $x_0 \in D$ такого, чтобы функция $A(q)x_0$ наименее уклонялась на Q от функции $f(q)$, т. е. чтобы *

$$\max_{q \in D} \| A(q)x_0 - f(q) \|_2 = \inf_{x \in D} \max_{q \in Q} \| A(q)x - r(q) \|_2.$$

* Норму в H_1 будем отмечать индексом 1, а в H_2 — индексом 2; нуль в H_1 обозначим через θ_1, а в H_2 — через θ_2.

Пусть R — подпространство тех векторов $x \in D$, для которых $A(q)x = \theta_2$ при всех $q \in Q$, а S ортогональное дополнение к R в H_1 (дл рассматриваемых в дальнейшем оператор-функций линейное многообра зие R окажется подпространством); тогда каждый вектор $x \in D$ пре ставится в виде $x = x_R + x_S$ ($x_S \in D \cap S$) и

$$\inf_{x \in D} \max_{q \in Q} \| A(q)x - f(q) \|_2 = \inf_{x_S \in D \cap S} \max_{q \in Q} \| A(q)x_S - f(q) \|_2.$$

Поэтому в дальнейшем, не оговаривая этого, будем считать, что $R = \theta$ и $S = H_1$.

В (1) рассматривалась аналогичная задача лишь для случая, когда оп ратор-функция $A(q)$ при каждом $q \in Q$ представляла собою линейный огр ниченный оператор, действующий из гильбертова пространства H в эт же пространство. В настоящей работе мы рассматриваем линейные неогр ниченные (замкнутые) операторы; доказываем, что свойство а), приведенно в (1), является не только достаточным, но и необходимым условием для су ществования наименее уклоняющейся функции как в случае ограниченны так и в случае замкнутых операторов; рассматриваем вопросы единстве ности функции наименьшего уклонения и распространяем некоторые полученных результатов на банаховы пространства.

2. Теорема 1. *Пусть на компакте Q задана оператор-функция $A(q)$ обладающая следующими двумя свойствами*: 1) *$A(q)$ при каждом $q \in Q$ пре ставляет собою замкнутый линейный оператор, действующий из гильбе това пространства H_1 в гильбертово пространство H_2 с плотной в H_1 общей для всех $q \in Q$ областью определения $D_{A(q)} = D$*; 2) *$A(q)x$ при каждо фиксированном $x \in D$ является непрерывной на Q функцией со значениям в H_2.*

Тогда для того, чтобы для каждой непрерывной на Q функции $f($ со значениями в H_2 существовал вектор $x_0 \in D$ такой, что функци $A(q)x_0$ наименее уклоняется на Q от функции $f(q)$: $\inf_{x \in D} \max_{q \in Q} \| A(q)x - f(q) \|_2 = \max_{q \in Q} \| A(q)x_0 - f(q) \|_2$, необходимо и достаточно, чтобы $A($ обладала следующим свойством:

$$\max_{q \in Q} \| A(q)x \|_2 \geqslant m \| x \|_1 \text{ для всех } x \in D, \quad (a)$$

где $m > 0$.

Необходимость свойства (а) доказывается так. Непрерывны на Q функции $f(q)$ со значениями в H_2 образуют банахово пространство с нормой $\| f \|_C = \max_{q \in Q} \| f(q) \|_2$, и, очевидно, для того, чтобы для любо функции $f(q)$ существовала наименее уклоняющаяся от нее функция $A(q)x$ необходимо, чтобы линейное многообразие функций $A(q)x$ ($x \in D$) было за кнуто в C, т. е. образовывало подпространство. Далее, оператор T, дей вующий из H_1 в C по закону $Tx = A(q)x$ ($x \in D$) замкнут, так как оператор $A(q)$ замкнуты при каждом $q \in D$; кроме того, оператор T имеет обратны T^{-1}, так как, по предположению, $R = \theta_1$. Но этот обратный оператор T ограничен как замкнутый и определенный на подпространстве (см., напр мер, (2), стр. 47), так что

$$\| Tx \|_C \max_{q \in Q} \| A(q)x \|_2 \geqslant \| x \|_1 \quad (x \in D),$$

где $m > 0$.

Достаточность свойства (а) доказывается сложнее. Замет только, что оно также существенно использует замкнутость операто $A(q)$ и одну теорему С. Мазура (см. (3), стр. 207), на которую опиралось и д казательство теоремы 1 в (1).

3. Примерами реализации условий предыдущей теоремы, кроме оператор-функций I—IV работы ([1]), являющихся ограниченными операторами при каждом $q \in Q$ могут служить еще следующие оператор-функции:

V. $A(q)x = \sum_{i=1}^{N} \xi_i f_i(q)$, где $f_1(q), f_2(q), \ldots, f_N(q)$ — непрерывные на Q функции со значениями в гильбертовом пространстве H, а $x = (\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N)$ — точка действительного или комплексного евклидова пространства R_N, и вопрос идет о приближении абстрактных функций $f(q)$ полиномами $\sum_{i=1}^{N} \xi^i f_i(q)$, рассмотренном в ([4]). Здесь $H_1 = R_N$, $H_2 = H$ и операторы $A(q)$ ограничены.

В частности, если $f_1(q), f_2(q), \ldots, f_N(q)$ — действительные или комплексные непрерывные на Q функции, то $H = R_1$, и вопрос идет о классической задаче чебышевского приближения непрерывной на Q числовой функции $f(q)$ полиномом, составленным из непрерывных на Q числовых функций $f_1(q), f_2(q), \ldots, f_N(q)$.

VI. $A(q) = P_1 + \lambda(q)E$, где $P_1 = id/dt$ — оператор дифференцирования на $[0, 2\pi]$ с краевыми условиями $x(0) = x(2\pi)$, а $\lambda(q)$ — непрерывная на Q функция и хотя бы при одном $q_0 \in Q$ имеем $\lambda(q_0) \neq 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ Здесь $H_1 = H_2 = L^2(0, 2\pi)$, и операторы $A(q)$ неограничены.

VII. $A(q)$ при каждом $q \in Q$ является оператором Штурма — Лиувилля

$$A(q)x = \frac{d}{dt}\left[P_1(q, t)\frac{dx}{dt}\right] + p_2(q, t)x(t) \quad (0 \leqslant t \leqslant 2\pi),$$

зависящим непрерывно от q, с краевыми условиями $x(0) = x(2\pi) = 0$ причем при некотором $q_0 \in Q$ нуль — регулярная точка спектра оператора $A(q_0)$. Здесь $H_1 = H_2 = L^2(0, 2\pi)$ и операторы $A(q)$ также неограничены.

Вообще, очевидно, свойством (а) обладает каждая оператор-функция $A(q)$, удовлетворяющая условиям 1), 2) если при некотором $q_0 \in Q$ оператор $A(q_0)$ имеет ограниченный обратный.

4. Не останавливаясь на характеристическом свойстве функции наименьшего уклонения, так как, очевидно, теорема 2 из ([1]) переносится без изменения и на оператор-функции, рассматриваемые в настоящей работе, перейдем к рассмотрению вопроса о единственности наименее уклоняющейся функции.

Теорема 2. *Пусть $A(q)$ удовлетворяет условиям теоремы* 1 *и* $\dim H_1 < \dim H_2$. *Тогда для того, чтобы для каждой непрерывной на Q функции $f(q)$ со значениями в H_2 существовала единственная наименее уклоняющаяся от нее на Q функция $A(q)x_0$, необходимо и достаточно, чтобы при $x \neq \theta_1$ уравнение $A(q)x = \theta_2$ не имело на Q ни одного корня.*

Следующая теорема представляет собою перенесение на случай оператор-функций соответствующих теорем из ([4,5]).

Теорема 3. *Пусть $A(q)$ является при каждом $q \in Q$ линейным оператором, действующим из H_1 в H_2, и при каждом фиксированном $x \in H_1$ функция $A(q)x$ непрерывна на Q. Пусть число n $(1 \leqslant n < \infty)$ такое, что $(n-1)\dim H_2 < \dim H_1 \leqslant n \dim H_2$. Тогда для единственности функции наименьшего уклонения необходимо и достаточно выполнения следующих условий:* 1) *при $x \neq \theta_1$ уравнение $A(q)x = \theta_2$ имеет на Q не более чем $n-1$ корней;* 2) *при любых различных $q_1, q_2, \ldots, q_{n-1}$ из Q и любых $y_1, y_2, \ldots, y_{n-1}$ из H_2 существует вектор $x \in H_1$ такой, что $A(q_1)x = y_1$, $A(q_2)x = y_2, \ldots, A(q_{n-1})x = y_{n-1}$.*

Когда $\dim H_1 = n \dim H_2$, *то условие* 2) *является следствием условия* 1).

5. В случае банаховых пространств отметим следующие теоремы:

Теорема 4. *Пусть $A(q)$ при каждом $q \in Q$ является линейным не прерывным оператором, действующим из банахова пространства B_1 со слаб компактной сферой (например, рефлексивного) в банахово пространств B_2, причем для каждого фиксированного $x \in B_1$ функция $A(q)x$ непрерывна Тогда для того, чтобы для каждой непрерывной на Q функции $f(q)$ со значе ниями в B_2 существовала наименее уклоняющаяся от нее функция $A(q)x$ необходимо и достаточно, чтобы $A(q)$ обладала свойством* (а):

$$\max_{q \in Q} \| A(q)x \|_{B_2} \geqslant m \| x \|_{B_1} \text{ для всех } x \in B_1.$$

Теорема 5. *Пусть $A(q)$ удовлетворяет условиям теоремы* 4, *причем B_2 строго выпукло со слабо компактной сферой и, кроме того, обладает следующим свойством: если при некотором $q_1 \in Q$ уравнение $A(q_1)x = \theta$ имеет решение $x_0 \neq \theta_1$, то и сопряженное уравнение $A^*(q_1)Y = \theta_1^*$ имеет решение $Y_0 \neq \theta_2^*$. Тогда для единственности функции наименьшего уклоне ния необходимо и достаточно, чтобы уравнение $A(q)x = \theta_2$ при $x \neq \theta$ не имело корней на Q.*

Условиям последних двух теорем удовлетворяет, например, оператор функция $A(q) = E - T(q)$, где $T(q)$ при каждом $q \in Q$ — вполне непре рывный оператор из B_1 в B_2.

Замечания. 1°. Теорема 3 переносится и на случай банаховых про странств B_1 и B_2 при условии, что B_2 строго выпукло, а теорема 2 — если кроме того, сфера в B_2 слабо компактна.

2°. Отметим, что предыдущие теоремы для случая банаховых про странств сформулированы в предположении, что $R = \{x : A(q)x = \theta_2$ пр всех $q \in Q\} = \theta_1$. В противном случае вместо B_1 следует рассматривать фак тор пространство B_1/R элементов X с нормой $\|X\| = \inf_{x \in X} \|x\| B_1$.

Луцкий государственный педагогический институт
им. Леси Украинки

Поступило
24 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. И. Зуховицкий, Матем. сборн., **37** (79), в. 1, 3 (1955). [2] Э. Хилл Функциональный анализ и полугруппы, М., 1951. [3] С. Банах, Курс функціональног аналізу, Київ, 1948. [4] М. И. Зуховицкий, С. Б. Стечкин, ДАН, **106**, № 3 385 (1956). [5] С. И. Зуховицкий, М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 3, в. 1 (23) 216 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР Ю. В. ЛИННИК

О РАЗЛОЖЕНИИ БЕЗГРАНИЧНО ДЕЛИМЫХ ЗАКОНОВ

Настоящая заметка расширяет результаты предыдущей заметки ([1]) (мы будем пользоваться терминологией заметки ([1])).

Согласно известной формуле П. Леви ([2]), безгранично делимый (б. д.) закон F имеет характеристическую функцию (х. ф.) $\varphi(t)$ такую, что

$$\ln\varphi(t)=\beta it-\gamma t^2+\int\limits_{-\infty}^{0}\left(e^{itu}-1-\frac{itu}{1+u^2}\right)dG_-(u)+$$

$$+\int\limits_{0}^{\infty}\left(e^{itu}-1-\frac{itu}{1+u^2}\right)dG_+(u), \qquad (1)$$

где β и $\gamma\geqslant 0$ — действительные константы; $G_-(u)$ и $G_+(u)$ неубывающие функции, такие, что $G_-(-\infty)=G_+(+\infty)=0$ и

$$\int\limits_{-a}^{0}u^2\,dG_-(u)+\int\limits_{0}^{a}u^2dG_+(u)<\infty \quad \text{для любого конечного } a>0;$$

$$\int\limits_{-\varepsilon}^{0}u^2dG_-(u)+\int\limits_{0}^{\varepsilon}u^2dG_+(u)\to 0 \qquad \text{при } \varepsilon\to 0.$$

Функции $G_-(u)$ и $G_+(u)$ образуют «пуассонов спектр» закона F; $G_-(u)$ отвечает его отрицательным, $G_+(u)$ — положительным частотам. Если эти функции не имеют непрерывных компонент в известного рода разложении монотонных функций, то пуассонов спектр будет конечным или счетным. В случае счетного спектра имеем

$$\ln\varphi(t)=\beta it-\gamma t^2+\sum_{m=1}^{\infty}\lambda_m\left(e^{it\mu_m}-1-\frac{it\mu_m}{1+\mu_m^2}\right)+$$

$$+\sum_{n=1}^{\infty}\lambda_{-n}\left(e^{-it\nu_n}-1+\frac{it\nu_n}{1+\nu_n^2}\right), \qquad (2)$$

$\lambda_m\geqslant 0$, $\lambda_n\geqslant 0$ и ряды $\sum\limits_{m=1}^{\infty}\frac{\lambda_m\mu_m^2}{1+\mu_m^2}$, $\sum\limits_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda_{-n}\nu_n^2}{1+\nu_n^2}$ сходятся, причем

$$\sum_{\mu_m<\varepsilon}\lambda_m\mu_m^2+\sum_{\nu_n<\varepsilon}\lambda_{-n}\nu_n^2\to 0 \quad \text{при } \varepsilon\to 0.$$

Интересной задачей теории б. д. законов является описание класса I_0 б. д. законов, имеющих только б. д. компоненты. Эта задача еще не решена полностью, но удается продвинуться в описании б. д. законов $F\in I_0$, имеющих гауссову компоненту ($\gamma>0$ в (1)).

Теорема 1. *Для того чтобы б. д. закон F, имеющий гауссову компоненту, разлагался только на б. д. компоненты, необходимо, чтобы его пуассонов спектр был конечным или счетным. При этом пуассоновы частоты μ_m и ν_n в формуле* (2) (*или ее аналоге для конечного спектра*) *должны совпадать с рядами чисел:*
для μ_m:

$$\ldots, k_{-2}k_{-1}\mu,\ k_{-1}\mu,\ \mu,\ \frac{\mu}{k_1},\ \frac{\mu}{k_1k_2},\ \ldots,\ \frac{\mu}{k_1k_2\ldots k_s},\ \ldots; \tag{3}$$

для ν_n:

$$\ldots,\ l_{-2}l_{-1},\ l_{-1}\nu,\ \nu,\ \frac{\nu}{l_1},\ \frac{\nu}{l_1l_2},\ \ldots,\ \frac{\nu}{l_1l_2\ldots l_s},\ \ldots, \tag{4}$$

где $\ldots, k_{-2}, k_{-1}, k_1, k_2, \ldots$; $\ldots, l_{-2}, l_{-1}, l_1, l_2, \ldots$—*какие-либо наборы натуральных чисел, бо́льших* 1 (*допускаются повторения*).

В случае ограниченности спектров (3) *и* (4) *эти необходимые условия являются и достаточными.*

В случае $\gamma = 0$ положение резко изменяется. Условия (3) и (4) будут для ограниченного спектра достаточными, но не необходимыми для принадлежности F к I_0. При наличии устойчивой, но не гауссовой компоненты, по-видимому, закон не может принадлежать к I_0. Классификация законов из I_0 без гауссовой компоненты возможна, но довольно сложна и только начата.

Достаточность условий (3) и (4) в случае неограниченного спектра пока удается доказать лишь при условии быстрого убывания «энергии высоких частот», т. е. чисел λ_m и λ_{-n} в формуле (2). В общем случае вопрос остается открытым.

Вышеуказанная теорема обладает свойством «устойчивости» в том смысле, что закон F, близкий (равномерно) к б. д. закону с ограниченным пуассоновым спектром вида (3) и (4), имеет компоненты, близкие к б. д. законам с такими же частотами пуассонова спектра.

Полученные результаты могут быть применены к теории сложения независимых случайных величин при отсутствии предельной пренебрегаемости слагаемых.

Теорема 1 допускает некоторое обобщение в аналитическом направлении, полезное для теории независимых статистик ([3]).

Теорема 2. *Пусть для некоторой бесконечной последовательности действительных чисел, стремящихся к* 0: $\{t_k\}$; $t_k \to 0$, *имеют место равенства*

$$(\varphi_1(t_k))^{\alpha_1} \ldots (\varphi_s(t_k))^{\alpha_s} = \varphi(t_k), \tag{5}$$

где $\alpha_j > 0$; $\varphi_j(t)$ — *х. ф. случайных величин*; $\varphi(t)$ — *х. ф. б. д. закона вида* (2) *с ограниченным пуассоновым спектром. Тогда каждая* $\varphi_j(t)$ $(j = 1, 2, \ldots, s$ *будет типа* (2); *ее пуассонов спектр будет входить в спектр* (2).

Доказательство достаточности условий (3) и (4) в теореме 1 при ограниченном спектре протекает с помощью теоремы Палей — Винера о целых функциях экспонентного типа и приемов работы автора ([3]) для случая ограниченного пуассонова спектра. Неограниченный спектр трактуется пока лишь частично с помощью одного приема Е. Фрагмена. Необходимость условий (3) и (4) почти непосредственно вытекает из следующих трех лемм, имеющих и самостоятельный интерес.

Лемма 1. *Пусть* $\alpha = p/q$ — *рациональная несократимая дробь и* $1 < p < q$.

Составим случайную величину X *с х. ф.*

$$\varphi(t) = E\exp(itX) = \exp(-\gamma t^2 + \lambda_1(e^{it} - 1) + \lambda_2(e^{i\alpha t} - 1)),$$

где $\gamma > 0$, $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$.

При достаточно малом $\nu > 0$ *функция*

$$\psi(t) = \varphi(t) \exp(-\nu(e^{it|q} - 1))$$

удет х. ф. некоторой случайной величины Y.

Заметим, что $\psi(t)$, очевидно, отвечает не б. д. закону. Лемма верна и при $= 1$; тогда она тривиальна и $\psi(t)$ отвечает б. д. закону.

Лемма 2. *Пусть* $\alpha \in (0, 1)$ *— иррациональное число. Составим случайную величину* X *с х. ф.*

$$\varphi(t) = E \exp(itX) = \exp(-\gamma t^2 + \lambda_1 (e^{it} - 1) + \lambda_2 (e^{i\alpha t} - 1)),$$

де $\gamma > 0$, $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$.

При достаточно малом $\nu > 0$ *и подходяще выбранном малом* $\eta_0 > 0$ *функция*

$$\psi(t) = \varphi(t) \exp(-\nu(e^{\eta_0 it} - 1))$$

удет х. ф. некоторой случайной величины Y.

Надо заметить, что почти для всех иррациональных $\alpha \in (0, 1)$ в качестве числа η_0 может служить любое достаточно малое число $\eta_0 > 0$. Вопрос о том, удет ли так при любом иррациональном α, не решен. Лемма 2 утверждает, то при всяком иррациональном α спектр соответствующих значений η_0 е пуст, но структура его не ясна. Очевидно, $\psi(t)$ отвечает не б. д. закону.

Лемма 3. *Пусть* $G(u)$ *— непрерывная неубывающая на сегменте* $\beta, 1]$ $(\beta < 1)$ *функция и* $G(1) - G(\beta) > 0$. *Составим случайную величину* X *с х. ф.*

$$\varphi(t) = E \exp(itX) = \exp\left(-\gamma t^2 + \int_\beta^1 (e^{itu} - 1)\, dG(u)\right).$$

При достаточно малом $\nu > 0$ *и подходяще выбранном* $\eta_0 > 0$ *функция*

$$\psi(t) = \varphi(t) \exp(-\nu(e^{\eta_0 it} - 1))$$

удет х. ф. некоторой случайной величины Y (*разумеется, не б. д.*).

Доказательство этих лемм осуществляется с помощью метода перела и элементов теории эллиптических модулярных функций. Будучи остым по идее, оно довольно громоздко по выполнению.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. В. Линник, ДАН, **116**, № 4 (1957). [2] P. Lévy, Théorie de l'addition des riables aléatoires, Paris, 1937. [3] Ю. В. Линник, Теория вероятностей и ее приме-ния, 2, в. 1, 34 (1957).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИК

Член-корреспондент АН СССР А. И. МАЛЬЦЕВ

О КЛАССАХ МОДЕЛЕЙ С ОПЕРАЦИЕЙ ПОРОЖДЕНИЯ

В теории алгебр существенную роль играет понятие порождающих эл ментов. Перенося это понятие в теорию моделей, естественно говорить, ч совокупность элементов S некоторой модели M заданного класса K поро дает в M ее K-подмодель N, если N есть пересечение всех K-подмодел модели M, содержащих элементы S (терминологию см. [1,2]). Так как понят порождения будет употребляться и в другом смысле, то указанные поро дения условимся называть натуральными. Соответственно этом класс моделей K будем называть классом с натуральным порождениями, если пересечение любой системы K-подмодел произвольной K-модели M либо пусто, либо является K-подмоделью моде M. Ниже изучаются некоторые свойства классов моделей с натуральны порождениями, а также рассматривается другой вид порождений, есте венно возникающий при изучении алгебр с частичными операциями.

Все рассматриваемые классы моделей будут предполагаться абстрак ными. Число основных предикатов и индивидуальных символов в эт классах может быть и бесконечным, но каждый предикат предполагает зависящим от конечного числа аргументов. Класс моделей K условим называть псевдоаксиоматизируемым, если он обладает следу щими двумя свойствами: 1) если каждая конечная часть некоторой с стемы аксиом УИП, записанных с помощью предикатных и индивидуал ных символов класса K, выполняется в подходящей K-модели, то и в система выполняется в подходящей K-модели; 2) для каждого кард нального числа $\mathfrak{m}$ существует такое кардинальное число $\mathfrak{n}(\mathfrak{m})$, что всякой K-модели, содержащей некоторую систему элементов S мощнос $\mathfrak{m}$, существует K-подмодель мощности $\mathfrak{n}(\mathfrak{m})$, содержащая элементы Согласно локальной теореме УИП, все аксиоматизируемые классы м делей являются псевдоаксиоматизируемыми. Рассмотренные Тарским классы, составленные из моделей аксиоматизируемых классов, на ко рых часть предикатов выбрасывается (PC_Δ-классы в обозначениях Та ского), также псевдоаксиоматизируемы. В обоих названных случаях $\mathfrak{m} =$ для достаточно больших $\mathfrak{m}$. Совокупность всех упорядоченных множес предельных мощностей может служить примером псевдоаксиоматизиру мого класса, не допускающего аксиоматизации и не являющегося PC классом.

n° 1. Пусть K — псевдоаксиоматизируемый класс моделей с натура ными порождениями; A — произвольная K-модель с натуральными р рождающими a_α, $\alpha \in \Gamma_1$, и пусть a_λ, $\lambda \in \Gamma_2$, — остальные элементы Обозначим через $D(a_\alpha, \ldots, a_\gamma; a_\lambda, \ldots, a_\nu)$ диаграмму ([3]) подмодели образованной в A элементами $a_\alpha, \ldots a_\gamma, a_\lambda, \ldots, a_\nu$, т. е. совокупнос формул вида $P_t(a_i, \ldots, a_k)$ или $\sim P_t(a_i, \ldots, a_k)$, истинных в C, г P_t — основные предикатные символы класса K. С каждым элемент a_λ, $\lambda \in \Gamma_2$, сопоставим индивидуальные константы x_λ, y_λ, не входящие множество основных констант класса K, и рассмотрим систему акси $\mathfrak{T} = \{D(a_\alpha, \ldots; x_\lambda, \ldots), D(a_\alpha, \ldots; y_\lambda, \ldots), y_\xi \neq x_\mu\}$, где ξ — про

кольный фиксированный индекс из Γ_2, а μ пробегает Γ_2. Если бы каждая конечная часть системы $\mathfrak{T}$ выполнялась на подходящей K-модели, то нашлась бы K-модель M, в которой выполнялись бы все аксиомы из $\mathfrak{T}$. Но тогда в M имелись бы две минимальные K-модели, содержащие элементы a_α, что невозможно. Поэтому найдутся конечные совокупности $\alpha_1, \ldots, \alpha_s$ и $\lambda_1, \ldots, \lambda_t$, для которых в K будем иметь

$$D'_\xi(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_s}, x_{\lambda_1}, \ldots, x_{\lambda_t}) \& D'_\xi(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_s}, y_{\lambda_1}, \ldots, y_{\lambda_t}) \rightarrow$$
$$\rightarrow y_\xi = x_{\lambda_1} \vee \cdots \vee y_\xi = x_{\lambda_t}, \qquad (1)$$

где D'_ξ — подходящая конечная поддиаграмма $D(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_s}, a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t})$. В формуле (1) константы a_i, x_j, y_j не содержатся в множестве основных констант класса K. Поэтому выражение (1) можно понимать как универсальную аксиому с кванторами всеобщности по a_i, x_j, y_j.

Теорема 1. *Пусть в псевдоаксиоматизируемом классе моделей K натуральными порождениями K-модель A порождается элементами a_α. Если G — группа автоморфизмов A, оставляющих на месте каждый элемент A, то для любого $a \in A$ множество aG конечно.*

Пусть в диаграмме $D(A)$ имеем $a = a_\xi$. В A [выражение $D'_\xi(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_s}, a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t})$ истинно. Поэтому истинно и выражение $D'_\xi(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_s}, a_{\lambda_1}g, \ldots, a_{\lambda_t}g)$ для любого $g \in G$. В силу (1) [для фиксированных $\lambda_1, \ldots, \lambda_t$ при любом $g \in G$ имеем $[ag = a_{\lambda_1} \vee \ldots \vee ag = a_{\lambda_t}$, т. е. $aG \subseteq \{a_{\lambda_1}, \ldots, a_{\lambda_t}\}$.

В классе всех алгебр фиксированного типа имеет место более сильное равенство $aG = a$. Однако возможен для моделей и случай $aG \neq a$.

Он имеет место, например, для класса всех частично упорядоченных множеств, в которых каждый элемент имеет два и только два непосредственно бо́льших.

n° 2. Пусть K — псевдоаксиоматизируемый класс моделей; $\{a_\alpha\}$ некоторое множество символов, отличных от индивидуальных символов класса K. Рассмотрим отображение $a_\alpha \rightarrow a^\sigma_\alpha$ указанного множества внутрь некоторой K-модели A_σ такое, что a^σ_α являются порождающими A_σ. Пусть D_σ—диаграмма модели A_σ и $D_{\sigma\nu}(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_p}, u_{\lambda_1}, \ldots, u_{\lambda_q})$ — все ее конечные поддиаграммы, где a_α, a_λ — элементы из подмодели, отвечающей $D_{\sigma\nu}$. В A_τ имеют место аксиомы

$$(\exists x_1) \ldots (\exists x_q) D_{\sigma\nu}(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_p}, x_1, \ldots, x_q), \qquad (2)$$

которые обозначим сокращенно через $E_{\sigma\nu}(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_p})$.

Лемма. *Если в произвольной модели M (не обязательно из класса K) выполняются все аксиомы* (1), *рассматриваемые в качестве универсальных, и для множества $\{a_\alpha\}$ индивидуальных символов выполняются аксиомы* (2), *то M содержит подмодель, канонически изоморфную модели A_σ.*

По условию M содержит элементы, обозначенные символами a_α, и для каждого ξ в M есть элементы $m^\xi_1, \ldots, m^\xi_t$, для которых формула $D'_\xi(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_s}, m^\xi_1, \ldots, m^\xi_t)$ истинна. С каждым элементом u_λ модели A_σ сопоставим новый символ v_λ и рассмотрим вспомогательную систему $\mathfrak{N}$, образованную аксиомами $D_{\sigma\nu}(a_{\alpha_1}, \ldots, a_{\alpha_s}, v_{\lambda_1}, \ldots, v_{\lambda_t})$ при всевозможных ν, а также аксиомами $v_\xi = m^\xi_1 \vee \ldots \vee v_\xi = m^\xi_t$ и диаграммой модели M, причем элементы a_α в системе $\mathfrak{N}$ следует заменить соответствующими элементами модели M. Из справедливости в M аксиом (1), (2)

следует, что каждая конечная часть системы $\mathfrak{N}$ совместна. Поэтому со
местна и вся система $\mathfrak{N}$, утверждающая, что M содержит подмодел
изоморфную A_σ.

Лемма доказана. С помощью этой леммы может быть доказана сл
дующая основная теорема

Теорема 2. *Всякий псевдоаксиоматизируемый класс K моделей
натуральными порождениями аксиоматизируем и притом аксиомати
зируем с помощью только аксиом сколемского вида.*

Пусть $\mathfrak{S}$ — совокупность всех аксиом вида $(x_1) \ldots (x_m)\,(\exists y_1) \cdot \cdot$
$\ldots (\exists y_n)\,\mathfrak{B}$, истинных на всех моделях класса K.

Нужно доказать, что каждая модель A, на которой истинны вс
аксиомы системы $\mathfrak{S}$, принадлежит K. Обозначим через a_α $(\alpha \in \Gamma)$ все эл
менты A и с каждым a_α сопоставим новый символ c_α. Рассмотрим вс
возможные отображения $c_\alpha \to c_\alpha^\sigma$ совокупности $\{c_\alpha\}$ в K-модели M_σ мощ
ности $\mathfrak{n}(\mathfrak{m})$, где $\mathfrak{m}$ — мощность A. Пусть D_σ — диаграмма подмодели A
порожденной внутри M_σ элементами c_α^σ. При любом отображении $c_\alpha \to b$
элементов c_α в произвольную K-модель B в B выполняется ак
сиома

$$\bigvee_\sigma \&_\nu E_{\sigma\nu}(c_{\alpha_1}, \ldots, c_{\alpha_p}) = \& \bigvee_\sigma E_{\sigma\nu_\sigma}(c_{\alpha_1}, \ldots, c_{\alpha_p}), \qquad (3$$

а потому в K имеет место и каждая из аксиом $\bigvee_\sigma E_{\sigma\nu_\sigma}(c_{\alpha_1}, \ldots, c_{\alpha_p}$
где ν_σ — произвольная функция, осуществляющая выбор по одному член
из каждого члена первой дизъюнкции. Ввиду псевдоаксиоматизируемост
K отсюда вытекает существование конечного множества $\{\sigma_1, \ldots, \sigma_k$
для которого в K истинна аксиома $E_{\sigma_1\nu_1}(c) \vee \ldots \vee E_{\sigma_k\nu_k}(c)$, а, значи
истинна и аксиома $(c_1) \ldots (c_m)\,(E_{\sigma_1\nu_1}(c) \vee \ldots \vee E_{\sigma_k\nu_k}(c))$, имеющая ск
лемский вид. Но все сколемские аксиомы, выполняющиеся в K, пр
надлежат $\mathfrak{S}$ и потому истинны на A. Следовательно, на A истинна а
сиома (3), а потому для некоторого σ на A должна выполняться акс
ома $\&_\nu E_{\sigma\nu}(c_{\alpha_1}, \ldots, c\alpha_p)$. Аксиомы (1) выполняются на K и имеют сколе
ский вид. Поэтому (1) истинны на A. Согласно лемме отсюда следуе
что модель A имеет подмодель, содержащую элементы a_α и изоморфну
K-модели A_σ. Но элементы a_α исчерпывают всю модель A, которая ок
зывается, таким образом, изоморфной A_σ.

Следствие. *Если в моделях аксиоматизируемого класса K неп
стые пересечения K-подмоделей суть K-подмодели, то всякая модель M
любое конечное множество элементов которой содержится в подходяще
K-подмодели, является K-моделью.*

Это непосредственно вытекает из того, что K может быть охаракт
ризован аксиомами сколемского вида (ср. (4)).

п° 3. Теорема 2 не содержит явного описания аксиом, при помощ
которых можно задать классы с натуральными порождениями и тольк
такие классы. Наиболее простой достаточный признак можно сформул
ровать следующим образом. Аксиомой явно функционального типа наз
вем конъюнкцию следующих двух выражений:

$$(x_1) \ldots (x_m)\,(\exists y_1) \ldots (\exists y_n)\,\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y_1, \ldots, y_n),$$
$$\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y_1, \ldots, y_n) \,\&\, \mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, z_1, \ldots z_n) \to$$
$$\to y_1 = z_1 \,\&\, \ldots \,\& y_n = z_n,$$

где $\mathfrak{A}(\mathfrak{x}, \mathfrak{y})$ кванторов не содержит, $\mathfrak{x} = (x_1, \ldots, x_m)$.

Теорема 3. *Класс моделей K, характеризующийся аксиомами явн
функционального вида и универсальными аксиомами, обладает натурал
ными порождениями. Автоморфизм K-модели, оставляющий на мест
все элементы какой-нибудь порождающей системы, оставляет на мест
все элементы модели.*

Доказательство такое же как и в случае алгебр. По виду более общими, чем явно функциональные аксиомы, представляются конъюнкции выражений

$$(\mathfrak{x}_1)(\exists \mathfrak{y}_1)(\mathfrak{x}_2)(\exists \mathfrak{y}_2)\cdots(\mathfrak{x}_k)(\exists \mathfrak{y}_k)\,\mathfrak{A}(\mathfrak{x}_1, \ldots, \mathfrak{x}_k, \mathfrak{y}_1, \ldots, \mathfrak{y}_k), \tag{4}$$

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{x}_1, \ldots, \mathfrak{x}_k, \mathfrak{y}_1, \ldots, \mathfrak{y}_k) \,\&\, \mathfrak{A}(\mathfrak{x}_1, \ldots, \mathfrak{x}_k, \mathfrak{z}_1, \ldots, \mathfrak{z}_k) \rightarrow \rightarrow \mathfrak{x}_1 = \mathfrak{z}_1 \,\&\, \ldots \,\&\, \mathfrak{x}_k = \mathfrak{y}_k. \tag{5}$$

Однако, как легко убедиться, каждая такая конъюнкция равносильна явно функциональной аксиоме и нескольким универсальным аксиомам. Поэтому заключение теоремы 3 имеет силу и для классов, характеризующихся парами аксиом вида (4), (5).

n° 4. Порождения, рассматриваемые в топологических алгебрах и алгебрах с частичными операциями, не всегда являются натуральными. В связи с этим введем следующие определения. Пусть рассматриваются модели, основные предикаты которых занумерованы элементами множества Π, и пусть π — некоторая часть Π. Подмодель N модели M рассматриваемого типа назовем π-замкнутой в M, если из истинности выражения $P_\alpha(x_1, \ldots, x_{n_\alpha}, y)$ для $\alpha \in \pi$, $\{x_1, \ldots, x_{n_\alpha}\} \subseteq N$, $y \in M$, следует $y \in N$. Легко видеть, что пересечение произвольной системы π-замкнутых подмоделей либо пусто, либо есть π-замкнутая подмодель. Пусть рассматривается класс моделей K. В этом классе подмодель N некоторой K-модели M назовем π-порождающейся элементами $\{a_\alpha\}$, если N есть наименьшая π-замкнутая K-подмодель модели M, содержащая элементы a_α. Класс K назовем классом с π-порождениями, если непустые пересечения π-замкнутых K-подмоделей в K-моделях являются K-подмоделями.

Теорема 4. *Если некоторая модель M удовлетворяет аксиоме вида* $(Q_1x_1)\ldots(Q_mx_m)\,\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m)$, *где* $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m)$ — *открытая положительная формула, в которой предметные переменные, связанные кванторной части знаками существования, встречаются только на последних местах элементарных членов* $P_\alpha(x_i, \ldots, x_l)$ *и только для* $\alpha \in \pi$, *то указанная аксиома выполняется и на всякой π-замкнутой подмодели модели M.*

Отсюда, в частности, следует, что каждый класс моделей, допускающий аксиоматизацию посредством универсальных аксиом и аксиом вида, указанного в теореме 4, будет классом с π-порождениями.

Поступило
15 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

А. И. Мальцев, ДАН, 109, № 2, 264 (1956). [2] A. Tarski, Proc. Acad. v. Wetensch., 57, № 5, 572 (1954). [3] A. Robinson, Complete Theories, Amsterdam, 1956. J. Łoś, R. Suszko, Bull. Acad. Polon. Sci., 3, Cl. 3, № 4, 201 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИК

И. В. ОСТРОВСКИЙ

ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРЕМЫ М. Г. КРЕЙНА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 27 IV 1957)

В этой заметке мы рассматриваем мероморфные функции вида

$$f(z) = \sum \frac{A_k}{z - h_k}, \qquad (1)$$

где: 1) $\sum | \operatorname{Im} h_k^{-1} | < \infty$, 2) $\sum | A_k | < \infty$.

М. Г. Крейн показал ([1]), что для такой функции, если дополнительно предположить, что она не имеет нулей,

$$T_f(r) < C_f(r+1),$$

где C_f — некоторая постоянная, $T_f(r)$ — неванлинновская характеристика мероморфной функции. Здесь мы снимаем предположение об отсутствии нулей и устанавливаем следующую теорему.

Теорема 1. *Для функции вида* (1) *имеет место асимптотическое неравенство* *

$$T_f(r) \leqslant N_f(\theta r, 0) + C_{f,\theta} r, \qquad (2)$$

в котором θ *— произвольное число, большее единицы;* $C_{f,\theta}$ *— некоторая константа.*

Доказательство. 1°. По первой теореме Неванлинны

$$T_f(\rho) = N_f(\rho, 0) + m_f(\rho, 0) + O(1).$$

Умножая обе части этого соотношения на ρ, интегрируя по ρ от r до θr и, наконец, пользуясь монотонностью T_f и N_f, получим

$$T_f(r) \leqslant N_f(\theta r, 0) + \frac{2}{(\theta^2-1)^2 r^2} \int_r^{\theta r} m_f(\rho, 0)\, \rho\, d\rho + O(1). \qquad (3)$$

Нам нужно показать, что

$$\int_r^{\theta r} m_f(\rho, 0)\, \rho\, d\rho < C'_{f,\theta} r^3.$$

Для этого мы воспользуемся неравенством

$$\int_r^{\theta r} m_f(\rho, 0)\, \rho\, d\rho = \int\limits_{r \leqslant |z| \leqslant \theta r} \ln_- | f(z) |\, dx\, dy \leqslant (1 + \theta^2 r^2) \int\limits_{|z| \leqslant \theta r} \frac{\ln_- | f(z) |}{1 + x^2 + y^2}\, dx\, dy$$

$$\leqslant (1 + \theta^2 r^2) \int_{-\theta r}^{\theta r} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln_- | f(z) |}{1 + x^2 + y^2}\, dx\, dy = (1 + \theta^2 r^2) \left\{ \int_{-1}^{1} \int_{-\infty}^{\infty} + \int_{1}^{\theta r} \int_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\theta r}^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \right\}. \qquad (4)$$

* Это предложение в качестве гипотезы было высказано Б. Я. Левиным (устное сообщение).

Оценим интегралы в скобках.

2°. Считая $|h_k|>1$ ($k=0, \pm 1, \pm 2, \ldots$) (что не нарушает общности), мы опишем вокруг каждой точки h_k кружок (C_k) радиусом $|\operatorname{Im} h_k^{-1}|$. При невещественных z, лежащих вне кружков (C_k), имеем

$$|f(z)| \leqslant \sum_{|z-h_k|<y/2} \frac{|A_k|}{|z-h_k|} + \sum_{|z-h_k|\geqslant y/2} \frac{|A_k|}{|z-h_k|} \leqslant \frac{C_1}{|y|}(|z|^2+1).$$

Положив $g(z)=f(z)\chi(\{h_k\}, z)$, где

$$\chi(\{h_k\}, z) = \prod_{\operatorname{Im} h_k>0} \left(1-\frac{z}{h_k}\right)\left(1-\frac{z}{\bar{h}_k}\right)^{-1},$$

мы получим, в силу принципа максимума модуля, оценку для $g(z)$ при $\operatorname{Im} z>0$:

$$|g(z)| \leqslant C_2 |y|^{-1}(|z|^2+1).$$

Отсюда следует неравенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln_+ |g(t+ih)|}{1+t^2}\,dt < C_3 \ln\frac{1}{h} + C_4 \quad (0<h\leqslant 1). \tag{5}$$

Далее нам потребуется следующий факт (²). Если $F(z)$ голоморфна при $\operatorname{Im} z>0$, непрерывна при $\operatorname{Im} z\geqslant 0$ и 1) $\frac{\ln|F(z)|}{|z|} \leqslant C_F < \infty$, 2) $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln|F(z)|}{1+t^2}\,dt$ сходится, то

$$\ln|F(z)| = \frac{y}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln|F(t)|}{(x-t)^2+y^2}\,dt + \ln|\chi(\{b_k\}, z)| + k_F y, \tag{6}$$

где b_k — корни $F(z)$, k_F — константа.

Применяя (6) к $g(z+ih)$ и полагая затем $z=i$, получим

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln_-|g(t+ih)|}{1+t^2}\,dt =$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln_+|g(t+ih)|}{1+t^2}\,dt + k_g + \ln|\chi(\{a_k-ih\}, z)| - \ln|g((h+1)i)|,$$

где a_k — корни $f(z)$. Отсюда, в силу (5), следует

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln_-|g(t+ih)|}{1+t^2}\,dt < C_5 \ln\frac{1}{h} + C_6 \quad (0<h\leqslant 1),$$

и, так как $|f(t+ih)|\geqslant|g(t+ih)|$ при $h>0$, то

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln_-|f(t+ih)|}{1+t^2}\,dt < C_5 \ln\frac{1}{h} + C_6 \quad (0<h\leqslant 1).$$

Интегрируя последнее неравенство по h от 0 до 1, мы будем иметь

$$\int_0^1\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln_-|f(t+ih)|}{1+t^2}\,dh\,dt < C_7.$$

Таким же способом оценив интеграл от -1 до 0, получим

$$\int_{-1}^{1}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|f(t+ih)|}{1+t^2}dh\,dt<C_8. \qquad (7$$

3°. Оценим два другие интеграла в (4). Пользуясь (6), имеем пр $y\geqslant 1$

$$\ln_-|f(x+iy)|\leqslant\ln_-|g(x+iy)|\leqslant\frac{y-1/2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|g(t+i/2)|}{(x-t)^2+(y-1/2)^2}dt+$$
$$+|k|(y-1/2)+\ln_-|\chi(\{a_k-i/2\},\ z-i/2)|.$$

Деля это неравенство на $1+x^2+(y-1/2)^2$ и интегрируя по x, по лучим

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|f(x+iy)|}{1+x^2+(y-1/2)^2}dx\leqslant\frac{y-1/2}{\pi}\iint_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|g(t+i/2)|}{(x-t)^2+(y-1/2)^2}\frac{dx\,dt}{1+x^2+(y-1/2)^2}+$$
$$+|k|+\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|\chi(\{a_k-i/2\},\ z-i/2)|}{1+x^2+(y-1/2)^2}dx=I_1+|k|+I_2. \qquad (8$$

Далее, легко видеть, что

$$I_1=\frac{y-1/2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\ln_-|g(t+i/2)|\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dx}{[(x-t)^2+(y-1/2)^2][1+x^2+(y-1/2)^2]}\right\}dt<$$
$$\leqslant\frac{y-1/2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\ln_-|g(t+i/2)|\frac{2\pi}{(y-1/2)(t^2+1)}dt<C_9. \qquad (9$$

Вводя $a_k'=a_k-i/2$, $z'=z-i/2$ и обозначая эти величины вновь a_k и z, рассмотрим

$$I_2=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|\chi(\{a_k\},z)|}{1+x^2+y^2}dx\quad\left(a_k=\alpha_k+i\beta_k,\ \beta_k>0,\ \sum\frac{\beta_k}{\alpha_k^2+\beta_k^2}<\infty\right).$$

Из тождества

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln[(x-a)^2+(y-b)^2]}{1+x^2+y^2}dx=$$
$$=\begin{cases}\dfrac{\pi}{\sqrt{1+y^2}}\ln[a^2+(y-b+\sqrt{1+y^2})^2] & (y-b\geqslant 0),\\ \dfrac{\pi}{\sqrt{1+y^2}}\ln[a^2+(-y+b+\sqrt{1+y^2})^2] & (y-b\leqslant 0)\end{cases}$$

вытекает

$$\frac{2\sqrt{1+y^2}}{\pi}I_2=\frac{\sqrt{1+y^2}}{\pi}\sum_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\ln\frac{(\alpha_k-x)^2+(\beta_k+y)^2}{(\alpha_k-x)^2+(\beta_k-y)^2}\frac{dx}{1+x^2+y^2}=$$
$$=\sum_{y\leqslant\beta_k}\ln\frac{\alpha_k^2+(y+\beta_k+\sqrt{1+y^2})^2}{\alpha_k^2+(-y+\beta_k+\sqrt{1+y^2})^2}+\sum_{y>\beta_k}\ln\frac{\alpha_k^2+(y+\beta_k+\sqrt{1+y^2})^2}{\alpha_k^2+(y-\beta_k+\sqrt{1+y^2})^2}\leqslant$$
$$\leqslant 4y\sum_{y\leqslant\beta_k}\frac{\beta_k+\sqrt{1+y^2}}{\alpha_k^2+(-y+\beta_k+\sqrt{1+y^2})^2}+$$
$$+4(y+\sqrt{1+y^2})\sum_{y<\beta_k}\frac{\beta_k}{\alpha_k^2+(y-\beta_k+\sqrt{1+y^2})^2}\leqslant$$

$$\leqslant 8y\sum\frac{\beta_k}{\alpha_k^2+\beta_k^2}+4(y+\sqrt{1+y^2})\sum\frac{\beta_k}{\alpha_k^2+\beta_k^2}\leqslant C_{10}(y+1),$$

откуда $I_2\leqslant C_{11}$. Подставляя последнее неравенство из (9) в (8), а затем интегрируя от 1 до θr, получим

$$\int_1^{\theta r}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|f(z)|}{1+x^2+y^2}\,dy\,dx\leqslant C_{12}r;\qquad \int_{-\theta r}^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\ln_-|f(z)|}{1+x^2+y^2}\,dy\,dx\leqslant C_{13}r \tag{10}$$

(справедливость (10) получим, применив рассуждения этого пункта к $f(z)$ при $\operatorname{Im} z\leqslant -1$).

4°. Подставив (7) и (10) в (4), получим

$$\int_r^{\theta r}m_f(\rho,\,0)\,\rho\,d\rho<C'_{f,\theta}r^3. \tag{11}$$

Из этого неравенства в силу (3) вытекает (2). Теорема 1 доказана.

5°. Неравенство (11) дает возможность установить следующую теорему:

Теорема 2. *Если у функции вида* (1) $\overline{\lim\limits_{r\to\infty}}\,T_f(r)\,r^{-1}=\infty$, *то при любом* a, *включая* $a=\infty$, $\delta_f(a)=0$.

Это предложение примыкает к следующему результату М. В. Келдыша ([3]):

Мероморфная функция конечного порядка $f(z)=\sum\frac{A_k}{z-h_k}$ *не имеет ненулевых дефектных значений, а если* $\sum|A_k|<\infty$ *и* $\sum A_k\neq 0$, *то и* $\delta_f(0)=0$.

Из теоремы 2 (и замечания, см. ниже) вытекает, в частности, что если $\sum|\operatorname{Im}h_k^{-1}|<\infty$, то для функции $f(z)$ равенство $\delta_f(0)=0$ справедливо и без этих дополнительных требований.

Доказательство теоремы 2. В силу (11) имеем

$$\frac{C'_{\theta,f}\,r}{T_f(r)}\geqslant\frac{\int_r^{\theta r}m_f(\rho,\,0)\,\rho\,d\rho}{r^2T_f(r)}=\frac{m_f(\theta_r r,\,0)\,\theta_r r}{r^2T_f(r)}(\theta-1)\,r>\frac{m_f(\theta_r r,\theta)}{T_f(\theta_r r)}(\theta-1),$$

где $1<\theta_r<\theta$, откуда $\delta_f(0)=\overline{\lim\limits_{\rho\to\infty}}\frac{m_f(\rho,\,0)}{T_f(\rho)}=0$. Равенство $\delta_f(a)=0$ при $a\neq 0,\,\infty$ вытекает из рассмотрения функции $f_1=(f-a)\,z^{-1}$, которая представляется в виде (1), и $m_{f_1}(r,\,0)\geqslant m_f(r,\,a)$. Равенство $\delta_f(\infty)=0$ доказано у М. В. Келдыша ([3]) и для функций бесконечного порядка.

Замечание. Утверждения теорем 1 и 2 остаются в силе, если отбросить условие $\sum|A_k|<\infty$, ибо, если последнее не выполняется для $f(z)$, то, в силу абсолютной сходимости ряда (1), оно выполняется для $f(z)\,z^{-1}$.

Я глубоко признателен Б. Я. Левину, советами которого я пользовался при выполнении настоящей работы.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
7 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Г. Крейн, Изв. АН СССР, сер. матем., **11**, № 4, 309 (1947). [2] Б. Я. Левин, Распределение корней целых функций, 1956, стр. 311. [3] М. В. Келдыш, ДАН, **94**, № 3, 377 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИКА

В. И. ПЛОТНИКОВ

О ДИФФЕРЕНЦИРУЕМОСТИ РЕШЕНИЙ ВАРИАЦИОННЫХ ЗАДАЧ В НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЕ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 26 IV 1957)

Из результатов Бернштейна (1), Лихтенштейна (2), Хопфа (3) и Морре (4) следует, что если функция $z(x, y)$, реализующая минимум общего регулярного двойного интеграла

$$\iint_G F(x, y, z, p, q)\,dx\,dy, \quad p = z_x, \; q = z_y, \tag{1}$$

удовлетворяет условию Липшица, то она обладает такими же свойствами дифференцируемости и аналитичности, что и подинтегральное выражение. С другой стороны, при весьма общих предположениях было доказано существование абсолютно-непрерывного решения (5–7) регулярных задач. В связи с этим возникла проблема: при каких условиях непрерывное решение регулярных задач удовлетворяет условию Липшица. В работе (7) показано, что такими условиями могут быть некоторые ограничения на порядок роста подинтегрального выражения и его производных относительно $\sqrt{p^2 + q^2}$.

В настоящей заметке излагается новый метод решения этой проблемы, позволяющий существенно улучшить результаты работы (7). Вместе с тем это дает новые результаты относительно существования решения первой краевой задачи для уравнений вариационного исчисления.

1. Пусть функция $F(x, y, z, p, q)$ определена и непрерывна для всех $(x, y) \in G$, где G — ограниченная двумерная область с равномерно регулярной границей* и для любых z, p, q удовлетворяет условиям:

1,1) $F_{pp}F_{qq} - F_{pq}^2 > 0$, $F_{pp} > 0$ всюду в области определения;

1,2) для $\sqrt{p^2 + q^2} \equiv R \geqslant \Delta > 0$ имеет место разложение:

$$F \equiv f(x, y, z) \cdot F^{(1)}(p, q) + F^{(2)}(x, y, z, p, q),$$

где $f > 0$, $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$ — четырежды дифференцируемые функции (или аналитические), причем:

1,3) функция $F^{(1)}(p, q)$ положительно-однородная по p, q степени $\alpha \geqslant 2$ и $F_{pp}^{(1)}F_{qq}^{(1)} - F_{pq}^{(1)2} \geqslant L > 0$ при $p^2 + q^2 = 1$, где L не зависит от p и q;

1,4) $\left| \frac{\partial^\beta F^{(2)}(x, y, z, p, q)}{\partial p^m \partial q^n \partial z^k \partial x^l \partial y^s} \right| \leqslant L_1 R^{\alpha - \gamma - m - n}$, где $m + n + k + l + s = \beta$; $\beta = 0, 1, 2, 3, 4$; $(x, y) \in G$; $|z| \leqslant z_0$; $L_1 = L_1(z_0) > 0$; $\gamma > 0$; $\sqrt{p^2 + q^2} \geqslant \Delta$.

Условия 1,1) — 1,4) выполняются, например, для подинтегральных выражений, рассматриваемых в работе (8).

* Понятие равномерно регулярной границы введено в (7).

Теорема 1. *Пусть функция F удовлетворяет условиям* 1,1) — 1,4) *и* $z_0(x, y) \in A^2$ $\left(A^2$ *— класс функций, непрерывных в смысле Тонелли, с конечным интегралом Дирихле* $D(z) = \iint_G (z_x^2 + z_y^2)\,dx\,dy\right)$ *— функция, реализующая минимум интеграла* (1) *при заданных значениях на границе области* G. *Пусть решение* $z_0(x, y)$ *единственно в малом*. Тогда функция* $z_0(x, y)$ *будет удовлетворять условию Липшица в каждой области* G_1, $\overline{G}_1 \subset G$, *и, следовательно, если* $F \in C^{(2)}$ (*или аналитично*), *то* $z_0(x, y) \in C^{(2)}$ (*соответственно аналитично*) *в каждой области* G_1, $\overline{G}_1 \subset G$.

Краткое изложение доказательства этой теоремы содержится в следующих пунктах.

2. Без ограничения общности можно считать, что в разложении 1,2) функция $f \equiv 1$. Чтобы убедиться в этом, преобразуем интеграл (1), полагая:

$$u(x, y) \equiv \int_{\bullet}^{z_0(x, y)} [f(x, y, t)]^{1/\alpha} dt.$$

3. Непрерывную функцию $z(x, y)$, $(x, y) \in D$, где D — двумерная область, назовем R-обобщенно-седлообразной ($R > 0$), если для любой области $G \subset D$ и для любых a и b, удовлетворяющих неравенству $a^2 + b^2 \geqslant R^2$, функция $z(x, y) - ax - by$ достигает наибольшего и наименьшего значений на границе области G.

Лемма 1. *Пусть* $z(x, y)$ *— R-обобщенно-седлообразная функция, заданная в круге* K: $x^2 + y^2 \leqslant 1$ *и удовлетворяющая на границе этого круга условию Липшица с константой* L. *Тогда функция* $z(x, y)$ *удовлетворяет условию Липшица с константой* L_1 *в каждом круге* $K^{(\tau)}$ *радиуса* $\tau < 1$, *концентрическом кругу* K. *Константа* L_1 *зависит лишь от* L, τ *и* R.

4. Последовательность функций $\{F_n(x, y, z, p, q)\}$ назовем мажорирующей относительно подинтегрального выражения F, удовлетворяющего условиям 1,1)—1,4) (по п. 2 считаем $f \equiv 1$), если она обладает следующими свойствами:

4,1) функции F_n определены для $(x, y) \in \overline{G}$ и для $|z| \leqslant z_0$ (z_0 не зависит от n) при произвольных p, q и трижды непрерывно дифференцируемы, причем третьи производные удовлетворяют условию Липшица в каждой области $T = G_1 \times I^{(z_0)} \times K^{(R_0)}$ пятимерного пространства (x, y, z, p, q); $\overline{G}_1 \in G$, $I^{(z_0)} = (-z_0, +z_0)$; $K^{(R_0)}$ — круг $p^2 + q^2 \leqslant R_0^2$; R_0 произвольно;

4,2) для каждого $n = 1,2, \ldots$ существуют такие числа R_n и $\delta > 1$ (δ не зависит от n), $R_n \to \infty$, $n \to \infty$, что внутри круга $p^2 + q^2 \leqslant R_n^2$ функция $F_n \equiv F$, а вне круга $p^2 + q^2 \leqslant (\delta R_n)^2$ функция F_n не зависит от точки пространства (x, y, z);

4,3) $F_n(x, y, z, p, q) \geqslant F(x, y, z, p, q)$ при всех $(x, y) \in \overline{G}$, $|z| \leqslant z_0$ и всех p, q и для любого $n = 1, 2, 3, \ldots$;

4,4) функции F_n удовлетворяют условию 1,1) и для них при $p^2 + q^2 \geqslant \Delta_1$ (Δ_1 не зависит от n) справедливо разложение вида 1,2), причем, если $F_n \equiv F_n^{(1)}(p, q) + F_n^{(2)}(x, y, z, p, q)$, то функции $F_n^{(1)}$ и $F_n^{(2)}$ удовлетворяют условиям 1,3) и 1,4) соответственно с константами γ, Δ_1, L и L_1, не зависящими от n.

---

* Т. е. для каждой точки $P \in G$ найдется круг K с центром в этой точке, $\overline{K} \supset G$, на котором $z_0(x, y)$ является единственным решением задачи на абсолютный минимум интеграла (1) по сравнению с функциями, принимающими те же значения на границе K и лежащими в достаточно малой окрестности $z_0(x, y)$.

Лемма 2. *Для любой функции* $F(x, y, z, p, q)$, *удовлетворяюще условиям* 1,1) — 1,4) ($f \equiv 1$), *существует мажорирующая последовательность подинтегральных выражений* $\{F_n\}$ *с произвольно заданным значением константы* z_0.

5. Пусть $K^{(\varepsilon)}$, $\overline{K}^{(\varepsilon)} \subset G$, — круг радиуса $\varepsilon > 0$, выбранного настолько малым, что решение вариационной задачи из теоремы 1 единственно этом круге. Пусть $z_n(x, y) \equiv n^2 \int_0^{1/n} \int_0^{1/n} z_0(x + t_1, y + t_2)\, dt_1 dt_2$, $(x, y) \in K^{(}$ и $N_n = \max_{(xy) \in K^{(\varepsilon)}} \{z_{nx}^2(x, y) + z_{ny}^2(x, y)\}^{1/2}$. Предположим, что $N_n \to \infty$ $n \to \infty$; построим для функции $F(x, y, z, p, q)$ (F из теоремы 1) мажорирующую последовательность функций F_n, для которой

$$R_n \geqslant N_n + 1, \quad z_0 = \max_{(xy) \in K^{(\varepsilon)}} |z_0(x, y)| + \chi,$$

где $\chi > 0$ — произвольное число.

Пусть $z_n^0(x, y) \in A^2$, $(x, y) \in K^{(\varepsilon)}$, — решение вспомогательной вариационной задачи, определяемой выражением F_n, областью $K^{(\varepsilon)}$ и граничным значениями $z_n(x, y)$. Из (7) следует, что решение $z_n^0(x, y)$ существует причем $|z_n^0(x, y)| \leqslant z_0$, $(x, y) \in K^{(\varepsilon)}$.

Последовательность $\{z_n^0(x, y)\}$ удовлетворяет критерию компактности работы (7). Выбирая из данной последовательности сходящуюся подпо следовательность и пользуясь единственностью решения $z_0(x, y)$ и мажорирующим свойством функции F_n, устанавливаем, что выбранна подпоследовательность сходится равномерно к функции $z_0(x, y)$, $(x, y) \in K^{(}$ используя свойство 4,2) функции F_n, можно показать, что функция $z_n^l(x,$ будет (δR_n)-обобщенно-седлообразной; отсюда и из леммы 1 заключае что каждая функция $z_n^0(x, y)$ удовлетворяет условию Липшица в кру $K^{(\varepsilon_1)}$, $0 < \varepsilon_1 < \varepsilon$, концентрическом кругу $K^{(\varepsilon)}$ с константой L_n, завис щей от n.

6. Пользуясь результатами работ (2–4), устанавливаем, что существу круг $K^{(\varepsilon_2)}$, $0 < \varepsilon_2 < \varepsilon_1 < \varepsilon$, концентрический кругу $K^{(\varepsilon)}$, в котором функци $z_n^0(x, y)$, $n = 1, 2, \ldots$, будут трижды непрерывно дифференцируемыми следовательно, будут удовлетворять соответствующим уравнениям Эйлера Лагранжа эллиптического типа. Но тогда равномерное ограничение вс L_n (п. 5) сводится к равномерным априорным оценкам частных прои водных решений $z_n^0(x, y)$ этих уравнений.

Лемма 3. *Пусть* $z(x, y) \in C^{(3)}$, $(x, y) \in K^{(\varepsilon_3)}$, — *решение уравнен Эйлера — Лагранжа, соответствующее функции* F, *удовлетворяющ условиям* 1,2) — 1,4) *и* 4,1) (*при* $f \equiv 1$).

Тогда

$$\max_{(xy) \in K^{(\varepsilon_3)}} \{z_x^2(x, y) + z_y^2(x, y)\} \leqslant \frac{M}{(\varepsilon_2^2 - \varepsilon_3^2)^2},$$

где $K^{(\varepsilon_3)}$, $\varepsilon_3 < \varepsilon_2$, — *круг, концентрический кругу* $K^{(\varepsilon_2)}$, *и* $M > 0$ — к *станта, зависящая лишь от* $\max_{(xy) \in K^{(\varepsilon_1)}} |z(x, y)| = z^{(\varepsilon_1)}$ *и от констант* L, γ, Δ (пп. 1, 3, 4). M *не зависит от функции* F.

Лемма доказывается методом, развитым С. Н. Бернштейном в ра тах (8–10).

7. Из равномерной ограниченности последовательности $\{z_n^0(x, y)\}$ и $z_n^0(x, y) \in C^{(3)}$, $(x, y) \in K^{(\varepsilon_2)}$, $\varepsilon_2 < \varepsilon_1 < \varepsilon$, согласно лемме 3, следует, существует круг $K^{(\varepsilon_3)}$, $\varepsilon_3 < \varepsilon_2$, концентрический $K^{(\varepsilon)}$, в котором неравенс

2) выполняется для всех $z_n^0(x, y)$ равномерно, причем M зависит от $_0 = \max_{(x,y)\in K^{(\varepsilon)}} |z_0(x, y)| + \chi = z^{(\varepsilon_2)}$, Δ_1, γ, L и L_1 и не зависит от n и F_n.

Следовательно, $z_0(x, y)$ удовлетворяет условию Липшица в круге $K^{(\varepsilon_2)}$. Отсюда получаем, что она удовлетворяет условию Липшица в каждой замкнутой области $G_1 \subset G$. Применяя к $z_0(x, y)$ результаты работ ([1–4]), получаем утверждение теоремы 1.

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Бернштейн, Усп. матем. наук, в. 8, 82 (1940). [2] L. Lichtenstein, Bull. Acad. Sci. de Cracovie, Cl. Sci. Math. et Natur., (A), December, 915 (1912). [3] E. Hopf, Math. Zs., **30**, 404 (1929). [4] C. B. Morrey, Trans. Am. Math. Soc., **43**, 126 (1938). [5] L. Tonnelli, Ann. Scuola Norm. Sup. di Pisa, **2**, 89 (1933). [6] А. Г. Сигалов, Усп. матем. наук, в. 2, 16 (1951). [7] А. Г. Сигалов, Тр. Моск. матем. общ., **2** (1953). [8] С. Н. Бернштейн, Усп. матем. наук, в. 8, 32 (1940). [9] С. Н. Бернштейн, C. R., **151**, 536 (1910). [10] С. Н. Бернштейн, ДАН, **18**, № 7, 385 (1938).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИКА

А. К. ПОКАЛО

К ВОПРОСУ О СУММИРОВАНИИ ФУНКЦИЙ КЛАССОВ $B^{(r)}$

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 25 IV 1957)

1. А. Н. Колмогоров ([1]) исследовал поведение верхних граней остатков ряда Фурье функций классов $W^{(r)}$ $(r = 1, 2, \ldots)$. Аналогичную задачу для классов $B^{(r)}$ $(r = 1, 2, \ldots)$ рассматривал С. Б. Стечкин ([2]). В настоящей заметке доказывается теорема, обобщающая результаты С. Б. Стечкина на сравнительно обширный класс методов суммирования с треугольной матрицей Тёплица и указывается на применение в теории наилучших приближений.

Через $B^{(r)}$ $(r = 1, 2, \ldots)$ обозначают класс функций $f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k$, аналитических в круге $|z| < 1$ и удовлетворяющих там условию $|f^{(r)}(z)| \leqslant 1$, где $f^{(r)}(z)$ — r-я производная функции $f(z)$. Обозначим через $P_n(z, f^{(r)})$ сумму Тейлора, а через $\sigma_n(z, f^{(r)})$ — $(C, 1)$-среднее порядка n ряда $f^{(r)}(z)$; тогда для $f(z) \in B^{(r)}$ имеют место известные соотношения

$$P_n(z, f^{(r)}) = O[\ln(n+1)], \quad |\sigma_n(z, f^{(r)})| \leqslant 1 \quad (n = 0, 1, 2, \ldots) \qquad (1$$

равномерно относительно z для $|z| \leqslant 1$ и относительно всех функций класса $B^{(r)}$.

Выделим теперь классы методов суммирования. Обозначим через T_m $(m = 1, 2, \ldots)$ класс регулярных методов суммирования с множителями $\mu_n(k) = \varphi_1(k)$ для $0 \leqslant k \leqslant n_1$; $\mu_n(k) = \varphi_2(k)$ для $n < k \leqslant n_2$; $\ldots$ $\ldots$; $\mu_n(k) = \varphi_m(k)$ для $n_{m-1} < k \leqslant n$; $\mu_n(n+1) = 0$. Здесь $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_m$ — функции целочисленных аргументов n для* $n \geqslant n_0$ и k для $k = 0, 1, 2, \ldots$, обеспечивающие регулярность определяемого ими метода суммирования, причем каждую из них как функцию от k (при фиксированном n) можно записать в виде одного аналитического выражения для всех k из области определения; в остальном эти функции произвольны.

К классу T_1 принадлежат суммы Тейлора, (C, m)- и (H, m)-средние, интеграл Валле-Пуссена и др. Метод Джексона и суммы Валле-Пуссена являются представителями класса T_2.

2. Пусть метод суммирования $\mu \in T_1$ задается множителями $\mu_n(k)$ $(0 \leqslant k \leqslant n)$, которые представим в виде интерполяционного многочлена Ньютона с остатком

$$\mu_n(k) = \sum_{j=0}^{p} \beta_j k \ldots (k+1-j) + \rho_p(n, k) \quad (0 \leqslant k \leqslant n). \qquad (2$$

Для функции $f(z) \in B^{(r)}$ строим μ-средние

$$A_n(z, f; \mu) = \sum_{k=0}^{n} \mu_n(k) c_k z^k \quad (n = 0, 1, 2, \ldots). \qquad (3$$

* Число n_0 — произвольное неотрицательное число.

Для $A_n(z, f; \mu)$ справедлива следующая теорема.

Теорема. *Для любой функции* $f(z) \in B^{(r)}$ $(r = 1, 2, \ldots)$ *и любого метода суммирования* $\mu \in T_1$

$$A_n(z, f; \mu) = \sum_{j=0}^{r-1} \beta_j z^j f^{(j)}(z) + B_n z^r p_{n-r}(z, f^{(r)}) + D_n \qquad (4)$$

$$(n = r-1, r, r+1, \ldots)$$

равномерно относительно z *для* $|z| \leqslant 1$ *и каждого из классов* $B^{(r)}$ *и* T_1, *где* $f^{(j)}(z)$ — j-*я производная функции* $f(z)$;

$$B_n = \sum_{j=0}^{r-1} \frac{\beta_j}{(n-r+2)\ldots(n+1-j)} + \beta_r + \sum_{j=r+1}^{p} \beta_j (n+1)\ldots(n+j-r),$$

$$D_n = \sum_{j=0}^{r-1} \beta_j \frac{2(r-j)+1}{(n-r+3)\ldots(n+2-j)} \theta_n(j) +$$

$$+ \sum_{j=r+1}^{p} \left\{(2^{j-r}-1)\theta_n(j-r) + O\left[\frac{\ln(n-r+2)}{n+2}\right]\right\} \beta_j (n+1)\ldots(n+j-r) +$$

$$+ \sum_{k=0}^{n} c_k z^k \rho_p(n, k)$$

$$(|\theta_n(j)| \leqslant 1; \quad 0 \leqslant j \leqslant p; \quad n \geqslant r-1; \quad r = 1, 2, \ldots).$$

Частные случаи теоремы для сумм Тейлора и средних Фейера доказаны С. Б. Стечкиным (2).

Доказательство теоремы базируется на двух леммах для числовых рядов. Рассмотрим числовые ряды

$$\sum_{k=0}^{\infty} u_k, \quad \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)\ldots(k+j)\, u_{k+j} \quad (j = 1, 2, \ldots, r). \qquad (5)$$

Частные суммы их порядка m обозначим через $t_m^{(j)}$; остатки соответствующих рядов — через $R_m^{(j)}$; $(C, 1)$-средние $t_m^{(r)}$ — через σ_m. Для рядов (5) справедливы следующие леммы.

Лемма 1. *Если* $t_m^{(r)} = o(m)$, $|\sigma_m| \leqslant 1$ $(m = 0, 1, 2, \ldots)$, *то ряды* (5) *для* $j = 0, 1, \ldots, r-1$ *сходятся и*

$$R_{n-j}^{(j)} = \frac{-t_{n-r}^{(r)}}{(n-r+2)\ldots(n+1-j)} + \frac{2(r-j)+1}{(n-r+3)\ldots(n+2-j)} \theta_n(j)$$

$$\left(|\theta_n(j)| \leqslant 1 - \frac{r-j}{[2(r-j)+1](n-r+2)};\right.$$

$$\left. j = 0, 1, \ldots, r-1; \quad n \geqslant r-1; \quad r = 1, 2, \ldots\right).$$

Из леммы 1 непосредственно следует теорема 2 С. Б. Стечкина (2).

Для доказательства леммы 1 выделяем в остатке $R_{n-j}^{(j)}$ главный член $\frac{-t_{n-r}^{(r)}}{(n-r+2)\ldots(n+1-j)}$ (при помощи двукратного преобразования Абеля) и производим оценку величин более высокого порядка малости.

Лемма 2. *При выполнении условий леммы 1 для* $j = r+1, r+2, \ldots$ $(r = 1, 2, \ldots)$ *имеют место равенства*

$$\sum_{k=0}^{n} (k+1-j)\ldots k u_k =$$

$$= \left\{ t_{n-r}^{(r)} + (2^{j-r}-1)\,\theta_n(j-r) + O\left[\frac{\ln(n-r+2)}{n+2}\right]\right\}(n+1)\ldots(n+j-r)$$

$$(|\theta_n(j-r)| \leqslant 1; \quad j-r = 1, 2, \ldots; \quad n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Наметим доказательство леммы 2. Как легко видеть,

$$\sum_{k=0}^{n} (k+1-j)\ldots k u_k = \sum_{k=0}^{n-r} (k+1+r-j)\ldots k a_k,$$

где $a_k = (k+1)\ldots(k+r)\,u_{k+r}$. Для выделения из последней суммы главного члена и оценки остатка строим при помощи (C, m)-множителей

$$\mu_n^{(m)}(k) = \sum_{l=0}^{m} (-1)^l C_m^l \frac{(k+1-l)\ldots(k-1)\,k}{(n+m+1-l)\ldots(n+m)}$$

средние $\sigma_{n-r}^{(j-r)} = \sum_{k=0}^{n-r} \mu_{n-r}^{(j-r)}(k)\,a_k$ суммы $t_{n-r}^{(r)} = \sum_{k=0}^{n-r} a_k$.

Для доказательства теоремы представим правую часть равенства (3) при помощи формул (2) следующим образом:

$$A_n(z, f; \mu) =$$

$$= \left(\sum_{j=0}^{r-1} \beta_j + \beta_r + \sum_{j=r+1}^{p} \beta_j\right) \sum_{k=0}^{n} (k+1-j)\ldots k C_k z^k + \sum_{k=0}^{n} c_k z^k \rho_p(n, k). \qquad (6$$

Положим теперь $u_k = c_k z^k$; тогда

$$t_{n-r}^{(r)} = \sum_{k=0}^{n-r} (k+1)\ldots(k+r)\,c_{k+r} z^{k+r} = z^r p_{n-r}(z, f^{(r)}). \qquad (7$$

Из условий (1) и равенства (7) следует, что $t_{n-r}^{(r)}$ и σ_{n-r} удовлетворяют условиям леммы 1. Применяя леммы 1 и 2 к преобразованию сумм $\sum_{j=0}^{r-1}$ и $\sum_{j=r+1}^{p}$ в правой части (6), получим равенство (4).

3. Отметим некоторые следствия из доказанной теоремы. Теорема дает возможность определить порядок приближения, осуществляемый достаточно большим классом T_1 линейных методов суммирования. Она указывает также алгоритм для построения методов суммирования, осуществляющих на классах $B^{(r)}$ приближение порядка наилучшего. Легко видеть, что такой метод определяется, в частности, множителями

$$\mu_n(k) = 1 + \sum_{i=1}^{r} d_i \frac{k\ldots(k+1-i)}{(n+1)^r} + \sum_{i=r+1}^{p} d_i \frac{k\ldots(k+1-i)}{(n+1)^i} \quad (0 \leqslant k \leqslant n)$$

при условии, что

$$1 + \sum_{i=r}^{p} d_i = 0.$$

и множители удовлетворяют условиям А. Ф. Тимана ([3]) для методов, существляющих приближение порядка наилучшего на классах $W^{(r)}H^{(\alpha)}$ $\overline{W^{(r)}H^{(\alpha)}}$ при $0 \leqslant \alpha < 1$.

Отметим еще один метод построения средних, дающих приближение рядка наилучшего. Для этого из класса методов суммирования T_1 делим подклассы.

Определения. Будем говорить, что регулярный метод суммирования с множителями (2) принадлежит к классу $M_1^{(r)} \subset T_1$ ($r = 1, 2, \ldots$), если можно указать такие числа n_0 и p_0, что для $n \geqslant n_0$ $p \geqslant p_0$

$$\beta_j = O\left(\frac{1}{n^j}\right) \quad (0 \leqslant j \leqslant p); \qquad \rho_p(n,k) = O\left(\frac{1}{n^r}\right) \quad (0 \leqslant k \leqslant n).$$

Через M_1 обозначим подкласс класса $M_1^{(r)}$, удовлетворяющий условию

$$\lim_{n\to\infty} n^r \cdot \rho_p(n,k) = 0 \quad (0 \leqslant k \leqslant n)$$

ля сколь угодно большого r.

Можно показать, что к классу M_1 принадлежат: суммы Тейлора; $C, m)$-средние при любом натуральном m; Б.-Р.-средние с множителями $_n(k) = \cos k\alpha_n$ $(0 \leqslant k \leqslant n)$ при условии $\alpha_n = O(1/n)$; интеграл Валле-уссена принадлежит к классу $M_1^{(1)}$, но не принадлежит ни к одному з классов $M_1^{(r)}$ при $r \geqslant 2$; средние Гельдера порядка $m \geqslant 2$ не принадежат ни к одному из классов $M_1^{(r)}$ ($r = 1, 2, \ldots$).

Метод суммирования $\mu \in M_1^{(r)}$ допускает для $A_n(z, f; \mu)$ ($f(z) \in B^{(r)}$) редставление

$$A_n(z, f; \mu) = \sum_{j=0}^{r-1} \alpha_j(n, z, f) + \frac{d_n}{n^r} p_{n-r}(z, f^{(r)}) + \frac{b_n}{n^r},$$

де d_n и b_n равномерно ограничены относительно n, относительно z из $|z| \leqslant 1$ и относительно классов $B^{(r)}$ и $M_1^{(r)}$.

Теперь для данного метода $\mu \in M_1^{(r)}$ и $f(z) \in B^{(r)}$ строим среднее

$$B_n(z, f; \mu) = A_n(z, f; \mu) - \left[\sum_{j=0}^{r-1} \alpha_j(n, z, f) + \frac{d_n}{n^r} p_{n-r}(z, f^{(r)})\right],$$

которое при $n \geqslant r - 1$ дает для функции $f(z) \in B^{(r)}$ приближение порядка наилучшего.

4. Приведенная теорема и следствия из нее легко обобщаются на классы методов суммирования T_m ($m = 2, 3, \ldots$). Для сумм Валле-Пуссена она позволяет получить результаты, аналогичные результатам С. М. Никольского ([4]) и А. Д. Щербины ([5]). Метод исследования позволяет решить аналогичную задачу для других классов функций.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность А. Х. Турецкому, под руководством которого выполнена настоящая работа. Автор благодарит также С. Б. Стечкина за ценные советы и указания.

Минский государственный педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступило
29 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Колмогоров, Ann. Math., **36**, 521, 526 (1935). [2] С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., **17**, 5, 461, 472 (1953). [3] А. Ф. Тиман, Изв. АН СССР, ер. матем., **17**, 2, 134 (1953). [4] С. М. Никольский, Изв. АН СССР, сер. матем., **4**, , 509, 520 (1940). [5] А. Д. Щербина, Матем. сборн., **27** (69), 2, 157, 170 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИК

П. Е. СОБОЛЕВСКИЙ

ОБ УРАВНЕНИЯХ С ОПЕРАТОРАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ ОСТРЫЙ УГОЛ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 13 IV 1957)

Один из часто применяемых приемов исследования сложных уравн ний заключается в том, что эти уравнения сравнивают с более простым свойства которых известны. При этом из «близости» в определенном смыс уравнений вытекает общность ряда важных свойств (разрешимость ура нений, возможность применения приближенных методов и т. д.).

В настоящей статье предлагается простой принцип сравнения, котор позволяет получить ряд новых предложений об эллиптических и парабол ческих уравнениях.

1. Будем говорить, что линейные операторы A и B, действующие в гил бертовом пространстве H, образуют острый угол, если они имеют общ область определения $D = D(A) = D(B)$, обращаются в нуль только в нул и если

$$(Ax, Bx) \geqslant m \| Ax \| \cdot \| Bx \| \quad (x \in D), \qquad (1)$$

где $m > 0$. Очевидно, $m \leqslant 1$.

Элементарный подсчет показывает, что раствор в смысле М. А. Красн сельского и М. Г. Крейна [1] между линейными множествами $R(A)$ и $R($ значений операторов A и B, образующих острый угол, не превышает $1 -$ Отсюда вытекает теорема 1.

Теорема 1. *Пусть операторы A и B образуют острый угол. Тог они имеют одинаковые индексы дефекта, т. е. ортогональные дополнен к $\overline{R(A)}$ и $\overline{R(B)}$ имеют одинаковую размерность.*

2. Пусть $\{R_n\}$ — монотонно возрастающая последовательность подпр странств пространства H и $\overline{\bigcup_{n=1}^{\infty} R_n} = H$. Обозначим через P_n оператор орт гонального проектирования на R_n. Для приближенного решения уравнен $Bx = f$ можно искать в подпространствах R_n решение x_n «приближенны уравнений $P_n B x = P_n f$

Теорема 2. *Пусть операторы A и B образуют острый уг и $R(A) = R(B) = H$. Пусть подпространства R_n инвариантны относ тельно самосопряженного оператора A.*

Тогда при каждом n уравнение $P_n B x = P_n f$ имеет решение $x_n \in R$ При $n \to \infty$ приближенные решения x_n сходятся по норме к решению уравнения $Bx = f$, а нормы невязок $Bx_n - f$ стремятся к нулю.

Рассмотрим задачу

$$\frac{dx}{dt} + Bx = 0, \quad x(0) = x_0 \quad (x_0 \in D(B)). \qquad (2)$$

Ее приближенным решением $x_n(t)$ будем считать решение задачи

$$\frac{dx}{dt} + P_n B x = 0, \quad x_n(0) = P_n x_0. \qquad (3)$$

Теорема 3. *Пусть выполнены условия теоремы 2 и для каждого* $D(B)$ *справедливы неравенства*

$$(Ax, x) \geqslant (x, x), \quad (Bx, x) \geqslant (x, x). \tag{4}$$

Тогда задачи (2) *и* (3) *разрешимы, причем для каждого* $T > 0$

$$\lim_{n \to \infty} \max_{[0, T]} \| x_n(t) - x(t) \| = 0; \tag{5}$$

$$\lim_{n \to \infty} \max_{[0, T]} \left\| \frac{dx_n(t)}{dt} + Bx_n(t) \right\| = 0, \tag{6}$$

где $x(t)$ *— решение задачи* (2).

Доказательство теоремы 3 использует одну теорему Иосида — Хилла (2).

3. Пусть операторы A и B нормально разрешимы и образуют острый угол. Легко видеть, что острый угол образуют и возмущенные операторы $A + F_1$ и $B + F_2$, если операторы F_1 и F_2 ограничены и имеют достаточно малые нормы. В некоторых случаях удается показать, что острота угла сохраняется и при неограниченных возмущениях.

Теорема 4. *Пусть* A *и* B *— положительно-определенные самосопряженные операторы с общей областью определения* D. *Пусть постоянные* $\alpha_1 > 0$, $\alpha_2 > 0$ *и* $m > 0$ *характеризуют сравнимость этих операторов и угол между ними:*

$$\alpha_1 \| Ax \| \leqslant \| Bx \| \leqslant \alpha_2 \| Ax \|, \quad (Ax, Bx) \geqslant m \| Ax \| \cdot \| Bx \| \quad (x \in D).$$

Пусть, наконец, определенный на D *оператор* F *удовлетворяет неравенству*

$$\| Fx \|^2 \leqslant \delta^2 \| Ax \|^2 + c^2 \| A^{1-\varepsilon} x \|^2 \quad (x \in D) \tag{7}$$

при некоторых $c > 0$, $\varepsilon > 0$ *и* $0 < \delta < \alpha_1 m$.

Тогда при достаточно больших k *оператор* $B + F + kI$ *нормально разрешим и образует острый угол с оператором* A.

В частности, утверждение теоремы верно для оператора $A + F + kI$, если $0 < \delta < 1$. Поэтому, если оператор A имеет вполне непрерывный обратный, то $A + F$ — оператор фредгольмовского типа.

4. Обозначим через H_1 гильбертово пространство интегрируемых по Бохнеру на $[0, T]$ функций со значениями в H. Скалярное произведение в H_1 определяется равенством

$$[x(t), y(t)]_{H_1} = \int_0^T (x(t), \dot{y}(t))\, dt.$$

Пусть A — положительно-определенный самосопряженный оператор с областью определения D. Оператор $d/dt + A$ непосредственно определяется на таких непрерывно дифференцируемых функциях $x(t) \in H_1$, что функции $Ax(t)$ непрерывны и $x(0) = 0$. Замыкание этого оператора в H_1 мы также будем обозначать через $d/dt + A$ (можно показать, что это замыкание существует). Область определения построенного замкнутого оператора обозначим через S.

Из известных теорем (см., например, ([3],[4])) вытекает, что рассматриваемое в H_1 уравнение

$$\frac{dx}{dt} + Ax = f(t) \tag{8}$$

имеет решение $x(t) \in S$, если $f(t) \in H_1$.

Теорема 5. *Пусть операторы* $A(t)$, $B(t)$ *и* $F(t)$ *при каждом* $t \in [0, T]$ *определены на* D *и удовлетворяют условиям теоремы* 4 *с не зависящими от* t *постоянными* $\alpha_1 > 0$, $\alpha_2 > 0$, $m > 0$, $c > 0$, $\varepsilon > 0$ *и* $0 < \delta < 2\sqrt{\alpha_1 m + 1} - 2$. *Пусть для каждого* $x \in D$ *функции* $A(t)x$,

$B(t)x$ непрерывны, кусочно-непрерывно дифференцируемы, а функци $F(t)x$ непрерывна по t. Тогда при достаточно больших k действующи в H_1, определенный на S оператор $d/dt + B(t) + F(t) + kI$ нормаль разрешим и образует острый угол с оператором $d/dt + A(t)$.

В частности, утверждение теоремы верно для оператора $d/dt + A(t)$ $+ F(t) + kI$, если $0 < \delta < 4/5$.

5. Перейдем к рассмотрению конкретных дифференциальных опер торов.

Через $\overline{\Omega}$ обозначим замкнутую ограниченную область n-мерного пр странства, допускающую дважды непрерывно дифференцируемое преобр зование на единичный шар с отличным от нуля якобианом. Пусть $\overset{0}{W}$ как обычно, обозначает замыкание в норме

$$\|u\|^2_{W_2^2} = \int\limits_{\Omega}\left[u^2 + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)^2 + \sum_{i,\,k=1}^{n}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k}\right)^2\right]dx \qquad (1$$

множества трижды непрерывно дифференцируемых в $\overline{\Omega}$ функций, обр щающихся в нуль на границе. В $L_2(\Omega)$ рассмотрим дифференциальны операторы

$$A \equiv -\sum_{i,\,k=1}^{n} a_{ik}(x)\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_{i=1}^{n} a_i(x)\frac{\partial}{\partial x_i} + a(x)I, \qquad (1$$

$$B \equiv -\sum_{i,\,k=1}^{n} b_{ik}(x)\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_{i=1}^{n} b_i(x)\frac{\partial}{\partial x_i} + b(x)I \qquad (1$$

с областью определения $\overset{0}{W}{}_2^2$, Будем предполагать, что на $\overline{\Omega}$ функции a и b_{ik} непрерывно дифференцируемы, а функции a_i, b_i, a и b непрерывн

и что формы $\sum\limits_{i,\,k=1}^{n} a_{ik}\xi_i\xi_k$ и $\sum\limits_{i,\,k=1}^{n} b_{ik}\xi_i\xi_k$ положительно определены при ка дом $x \in \overline{\Omega}$.

Теорема 6. *Существуют такие числа $m > 0$, $n > 0$, что для вс функций $u(x) \in \overset{0}{W}{}_2^2$ справедливо неравенство*

$$\int\limits_{\Omega} Au \cdot Bu\,dx \geqslant m\int\limits_{\Omega}\sum_{i,\,k=1}^{n}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k}\right)^2 dx - n\int\limits_{\Omega}\left[u^2 + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)^2\right]dx. \qquad (1$$

Если функция $a(x)$ ограничена снизу достаточно большим число зависящим только от функций a_{ik} и a_i, то при $A = B$ из (12) вытека известное неравенство О. А. Ладыженской (6) $\|Au\|^2_{L_2} \geqslant c^2\|u\|^2_{W_2^2}$ $(u \in \overset{0}{W}{}_2^2$ При этом же условии оператор A образует острый угол с операторо $B + kI$, где k — достаточно большое число.

6. Пусть $H = L_2(\Omega)$ и Δ — определенный на $\overset{0}{W}{}_2^2$ оператор Лапла По самосопряженному положительно-определенному оператору $-\Delta$ п строим действующий в H_1 оператор $d/dt - \Delta$ (см. пункт 4). Его облас определения обозначим через S. Из теоремы 5 вытекает следующа теорема.

Теорема 7. *Пусть оператор*

$$A(t) \equiv -\sum_{i,\,k=1}^{n} a_{ik}(t, x)\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_{i=1}^{\infty} a_i(t, x)\frac{\partial}{\partial x_i} + a(t, x)I$$

при каждом $t \in [0, T]$ удовлетворяет условиям n. 5. Пусть функц

$a_i(t, x)$ *непрерывны, кусочно-непрерывно дифференцируемы, а функции* $a_i(t, x)$ *и* $a(t, x)$ *непрерывны по* t. *Тогда при достаточно больших* k *действующий в* H_1 *оператор* $d/dt + A(t) + kI$ *нормально разрешим и образует острый угол с оператором* $d/dt - \Delta$.

7. Применяя теорему 1 к операторам, рассмотренным в пп. 4—6, мы получаем утверждения о разрешимости различных уравнений. Приведем примеры.

Если операторы $A(t)$ и $F(t)$ удовлетворяют условиям п. 4, то из результатов (4) следует, что уравнение

$$\frac{dx}{dt} + A(t)x + F(t)x = f(t) \qquad (13)$$

имеет решение $x(t) \in S$, если $f(t) \in H_1$. Это утверждение остается справедливым и при более слабых, чем кусочная дифференцируемость, ограничениях на оператор $A(t)$. Достаточно требовать, чтобы оператор $A(t)A^{-1}(0)$ был непрерывным по норме оператором. Доказывается это путем аппроксимации оператора $A(t)$ специальным образом подобранными непрерывными, кусочно непрерывно дифференцируемыми операторами. В частности, отсюда вытекает разрешимость уравнений параболического типа с эллиптическим оператором второго порядка с нулевыми граничными условиями, если коэффициенты этого оператора непрерывно зависят от t. Приведенные утверждения обобщают некоторые теоремы О. А. Ладыженской из (5,7). Теорема О. А. Ладыженской (6) о разрешимости первой краевой задачи для эллиптического уравнения $Au = f$ вытекает из результатов п. 5.

8. Применение теорем 2 и 3 к рассмотренным выше дифференциальным операторам (п. 5) дает теоремы о сходимости метода Бубнова — Галеркина для эллиптических и параболических уравнений. При этом кроме сходимости приближений к решению имеет место сходимость невязок к нулю. Этот факт для самосопряженных эллиптических уравнений был ранее установлен С. Г. Михлиным (8). Обозначим через P_n оператор ортогонального проектирования на линейную оболочку R_n первых n элементов базиса $\{e_n\}$, состоящего из собственных векторов некоторого самосопряженного эллиптического оператора.

Теорема 8. *Пусть оператор* A *удовлетворяет условиям п.* 5. *Тогда при каждом* n *существует решение* $u_n \in R_n$ *уравнения* $P_nAu_n = P_nf$. *При* $n \to \infty$ *решение* u_n *сходится по норме к решению* u *уравнения* $Au = f$, *а нормы невязок* $Au_n - f$ *стремятся к нулю.*

Теорема 9. *Пусть оператор* A *удовлетворяет условиям п.* 5. *Тогда при каждом* n *существует решение* $u_n(t)$ *задачи*

$$\frac{du}{dt} + P_nAu = 0, \quad u_n(0) = P_nu_0 \quad (u_0 \in \overset{0}{W}{}_2^2).$$

При $n \to \infty$ *равномерно по* $t \in [0, T]$ *решение* $u_n(t)$ *сходится по норме к решению* $u(t)$ *задачи*

$$\frac{du}{dt} + Au = 0, \quad u(0) = u_0,$$

а нормы невязок $du_n/dt + Au_n$ *стремятся к нулю.*

Автор приносит глубокую благодарность М. А. Красносельскому и С. Г. Крейну за ценные советы, использованные при выполнении данной работы.

Воронежский сельскохозяйственный институт

Поступило 11 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Г. Крейн, М. А. Красносельский, Усп. матем. наук, **2**, в. 3 (19) (1947). [2] Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. [3] R. S. Phillips, Trans. Am. Math. Soc., **74**, № 9 (1953). [4] М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **111**, № 1 (1956). [5] О. А. Ладыженская, ДАН, **102**, № 2 (1955). [6] О. А. Ладыженская, Вестн. Ленингр. унив., № 11, сер. матем. (1955). [7] О. А. Ладыженская, ДАН, **97**, № 3 (1954). [8] С. Г. Михлин, ДАН, **106**, № 3 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИК

СУНЬ ХЭ-ШЭН

НЕКОТОРЫЕ ПРИЗНАКИ ЖЕСТКОСТИ ДЛЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВРАЩЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 23 IV 1957)

В работах ([1], [2]) И. Н. Векуа доказал следующую теорему:

Овалоид с одним плоским отверстием, находящийся в идеальном контакт с ортогональной идеально гладкой и абсолютно жесткой поверхностью, я ляется жестким в отношении бесконечно малых изгибаний.

Недавно Б. Боярский рассмотрел случай неортогональной связи д. сферы ([2]). Цель настоящей статьи — указать некоторые признаки жес кости в случае неортогональной связи для овалоида вращения с одним пл ским отверстием. В работе указывается также признак жесткости для нек торого класса поверхностей вращения отрицательной кривизны.

1. Обозначаем через $\mathbf{r}(z, \vartheta)$

$$\mathbf{r}(z, \vartheta) = z\mathbf{k} + \rho(z)\,\mathbf{e}(\vartheta) \qquad (1$$

поверхность вращения (S), где $\rho(z)$ — меридиан поверхности; $\mathbf{k}$ — едини ный вектор оси вращения; $\mathbf{e}(\vartheta)$ — единичный, перпендикулярный к $\mathbf{k}$ ве тор, который с изменением ϑ описывает окружность с осью $\mathbf{k}$ и длино дуги ϑ. Пусть $\mathbf{g}(\vartheta) = \mathbf{k} \times \mathbf{e}(\vartheta)$, $\mathbf{k}, \mathbf{e}(\vartheta)$ — триедр правого вращения.

Пусть, далее, $\mathbf{U}$ — вектор изгибания поверхности, который разл гается по базису $\mathbf{e}, \mathbf{g}, \mathbf{k}$ в виде

$$\mathbf{U}(z, \vartheta) = u(z, \vartheta)\,\mathbf{e}(\vartheta) + v(z, \vartheta)\,\mathbf{g}(\vartheta) + w(z, \vartheta)\,\mathbf{k}. \qquad (2$$

Поскольку рассматривается бесконечно малое изгибание, вектор будет удовлетворять уравнению

$$d\mathbf{r}\,d\mathbf{U} = 0 \qquad (3$$

или системе уравнений

$$\rho'(z)\,u_z + w_z = 0; \qquad (4_1$$

$$v_\vartheta + u = 0; \qquad (4_2$$

$$\rho(z)\,v_z + \rho'(z)\,(u_\vartheta - v) + w_\vartheta = 0. \qquad (4_3$$

Очевидно, уравнение (3) всегда допускает решение вида

$$\mathbf{U} = \vec{\Omega} \times \mathbf{r} + \mathbf{C}, \qquad (5$$

где $\vec{\Omega}$ и $\mathbf{C}$ — произвольные постоянные векторы. Этот вектор не вызыва внутренней деформации поверхности. Поэтому векторы вида (5) буде называть тривиальными решениями уравнения (3) или систе мы (4).

Исключая $u(z, \vartheta)$ и $w(z, \vartheta)$ из системы (4), получим

$$\rho v_{zz} - \rho'' v_{\vartheta\vartheta} - \rho'' v = 0. \qquad (6$$

Для поверхности вращения функция $v(z, \vartheta)$ должна быть периодиче

кой функцией ϑ с периодом 2π. Поэтому функцию $v(z, \vartheta)$ можно разгать в ряд Фурье по ϑ:

$$v(z, \vartheta) = \sum_{k=0}^{\infty} [a_k(z) \cos k\vartheta + b_k(z) \sin k\vartheta]. \tag{7}$$

В силу (6) коэффициенты $a_k(z)$, $b_k(z)$ должны удовлетворять уравнению

$$\rho(z)\psi_k''(z) + (k^2 - 1)\rho''(z)\psi_k(z) = 0. \tag{8}$$

Если уравнение (8) при $k \geqslant 2$ не допускает ограниченных, дважды дифференцируемых решений в промежутке изменения z: $0 \leqslant z \leqslant z_1$, то уравнение (6) и, следовательно, система (4) не допускают нетривиальных ограниченных решений ([3]). В этом случае поверхность (S) называем ж е с т к о й о т н о ш е н и и б е с к о н е ч н о м а л ы х и з г и б а н и й.

2. Пусть (S) — поверхность вращения положительной кривизны, получающаяся от вращения выпуклой гладкой кривой $\overset{\frown}{OA}: \rho = \rho(z)$ $(0 \leqslant z \leqslant z_1)$ (рис. 1).

Пусть L — контур поверхности (S), т. е. окружность радиуса $\rho(z_1)$, лежащая на плоскости $z = z_1$ с центром на оси z.

Пусть в отверстие L вставлен некоторый жесткий конус вращения, который не будет оказывать сопротивления перемещениям точек контура поверхности вдоль конуса. Следовательно, такого рода связи фиксируют в каждой точке контура поверхности лишь одну степень свободы, не ограничивая совершенно остальные две. Такая контурная связь дает для системы (4) краевое условие вида

$$w(z, \vartheta) - u(z, \vartheta)\operatorname{ctg}\theta = 0 \quad (\text{на } L), \tag{9}$$

где θ — угол, составленный образующей конуса Λ и осью z.

Обозначаем через Λ_0, Λ_1 конусы, образующие которых перпендикулярны в точке A к кривой $\rho(z)$ и прямой $\overline{OA}$ соответственно (рис. 1). Если θ_0, θ_1—их углы, составленные с осью z $(\theta_1 > \theta_0)$, то имеет место следующая теорема.

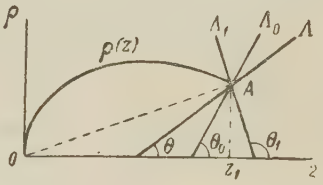


Рис. 1

Т е о р е м а. *При контурной связи вида* (9) *поверхность* (S) *будет жесткой, если*

$$0 \leqslant \theta \vee \theta_0, \quad \theta_1 \leqslant \theta \leqslant \pi, \tag{10}$$

причем существует бесконечная последовательность углов $\{\theta_k\}$ $(k \geqslant 2)$, $\theta_0 < \theta_k < \theta_1$, *стремящихся к* θ_0, *для которых система* (4) *будет иметь нетривиальные решения, т. е. поверхность не будет жесткой.*

Д о к а з а т е л ь с т в о. В силу (9), (4б), (4в) и (7) краевое условие для уравнения (8) можно записать в виде

$$\rho\psi_k' + \rho'(k^2 - 1)\psi_k + k^2\psi_k \operatorname{ctg}\theta = 0 \quad \text{на } L \quad (k \geqslant 2). \tag{11}$$

Учитывая, что нас интересует только ограниченное решение уравнения (8), легко получить, что функции $\psi_k(z)$ $(k \geqslant 2)$ обладают следующими свойствами: 1) $\psi_k(z) \geqslant 0$, $\psi_k''(z) > 0$, $0 \leqslant z \leqslant z_1$; 2) $\psi_k(z)/\rho(z)$ — возрастающая функция от z, причем $\lim\limits_{z \to 0} \psi_k(z)/\rho(z) = 0$; 3) $\rho\psi_k' - \rho'\psi_k = 0$ при $z = 0$. Поэтому имеют место неравенства

$$-\frac{\rho(z_1)}{z_1} < \operatorname{ctg}\theta = -\frac{\rho(z_1)\psi_k'(z_1) - \rho'(z_1)\psi_k(z_1)}{k^2\psi_k(z_1)} - \rho'(z_1) < -\rho'(z_1). \tag{12}$$

Отсюда непосредственно следует наша теорема.

П р и м е р 1. Рассмотрим эллипсоид вращения (S), меридиан которого имеет вид $\rho(z) = C\sqrt{R^2 - (z - R)^2}$, $0 \leqslant z \leqslant z_1$, где $C > 0$, $R > 0$ — произвольные константы.

Имеет место утверждение:

Если образующие конуса, служащего контурной связью для повер ности (S), составляют с осью z угол θ_k:

$$\theta_k = \operatorname{ctg}^{-1}\left(-C\frac{R-k(z_1-R)}{k\sqrt{R^2-(z_1-R)^2}}\right) \quad (k\geqslant 2), \qquad (1$$

то поверхность (S) не будет жесткой. Во всех остальных случаях повер ность (S) будет жесткой.

Отсюда непосредственно следует, что при $z_1 = R + R/k$, $k = 2, 3, \ldots$ поверхность (S) будет допускать скольжение по плоскости $z = z_1$. В ч стном случае, когда $C \equiv 1$, этот факт был доказан другими методам впервые Рембсом ([4]) и затем, недавно, Б. Боярским ([2]).

Пример 2. Рассмотрим поверхность вращения (S), меридиан котор имеет вид $\rho(z) = Cz^{\alpha}$, $0 \leqslant z \leqslant z_1$, где $0 < \alpha < 1$, $C > 0$ — произвольн константа. Имеет место утверждение:

Если образующие конуса составляют с осью z угол θ_k:

$$\theta_k = \operatorname{ctg}^{-1}\left(-C\frac{1+2\alpha(k^2-1)+\sqrt{4(k^2-1)\alpha(1-\alpha)+1}}{2k^2 z_1^{1-\alpha}}\right) \quad (k\geqslant 2), \qquad (1$$

то поверхность (S) не будет жесткой. Во всех остальных случаях (будет жесткой.

3. Переходим к рассмотрению поверхности вращения отрицательн кривизны. Известно, что если задано на одном контуре поверхности услов $U=0$ (т. е. $u \equiv v \equiv w \equiv 0$), то поверхность будет жесткой. Если на кажд контуре поверхности задано только одно из условий вида $u = 0$, $v = w = 0$, $au + bw = 0$, то поверхность уже не всегда будет жесткой, прич жесткость поверхности будет неустойчивой. Приведем пример, поясняющ этот факт, и укажем дополнительное условие для устойчивой жесткос поверхности.

Рассмотрим однополостный гиперболоид вращения (S), меридиан ко рого имеет вид $\rho = C\sqrt{z^2+b^2}$, $0 \leqslant z \leqslant z_1$, где $C > 0$, b — произвольные ко станты; L_0, L_1 — контуры (S), лежащие на плоскостях $z = 0$, $z = z_1$, соо ветственно.

Пусть краевые условия для поверхности (S) следующие:

$$w(z, \vartheta) = 0 \quad \text{на } L_0, \qquad v(z, \vartheta) = 0 \quad \text{на } L_1. \qquad (1$$

Тогда имеет место утверждение:

Если $z_1 \neq b \operatorname{tg}\frac{2m+1}{2k}\pi$ $(m = 0, 1, \ldots; k = 1, 2, \ldots)$, то поверхнос (S) будет жесткой *.

Если $z_1 = b \operatorname{tg}\frac{2m_0+1}{2k_0}\pi$, $(k_0, 2m_0+1) = 1$, то уравнение (6) будет д пускать нетривиальные решения

$$v(z, \vartheta) = [\alpha_{(2n+1)k_0}\cos(2n+1)k_0\vartheta + \beta_{(2n+1)k_0}\sin(2n+1)k_0\vartheta] \times$$

$$\times \sqrt{b^2+z^2}\cos\left[(2n+1)k_0 \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{z}{b}\right)\right], \qquad (1$$

где $\alpha_{(2n+1)k_0}$, $\beta_{(2n+1)k_0}$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$ — произвольные действительн числа.

---

* Очевидно, жесткость поверхности (S) неустойчива, так как множество то $\left\{\operatorname{tg}\frac{2m+1}{2k}\pi\right\}$ $(m = 0, 1, \ldots; k = 1, 2, \ldots)$ на оси z всюду плотно.

Если задано дополнительное условие

$$w(z, \vartheta) = 0 \quad \text{при } z = z_1,\ 0 \leqslant \vartheta \leqslant \vartheta_1, \tag{17}$$

где

$$\vartheta_1 = \frac{2\,\mathrm{tg}^{-1}(z_1/b)}{2m_0 + 1}, \tag{18}$$

то получаем из (16)

$$v(z, \vartheta) \equiv 0.$$

Это значит, что для того, чтобы поверхность была устойчиво жесткой, достаточно, при наличии условий (15), еще закрепить некоторую дугу σ на контуре L_1, длина этой дуги не меньше величины $2\ \mathrm{tg}^{-1}(z_1/b)$, которая есть расстояние по контуру L_1 между двумя асимптотическими линиями, выходящими из одной точки контура L_0. (Заметим, что если задано только это условие, то оно обеспечивает жесткость лишь части поверхности, ограниченной дугой σ и двумя асимптотическими линиями, выходящими из концов дуги σ.)

Аналогичный результат можно получить при краевых условиях

$$v(z, \vartheta) = 0 \quad \text{на } L_0 + L_1, \qquad w(z, \vartheta) = 0 \text{ при } z = z_1, \quad 0 \leqslant \vartheta \leqslant 2\mathrm{tg}^{-1}\frac{z_1}{b}$$

и т. д.

В заключение выражаю благодарность И. Н. Векуа, под руководством которого выполнена данная работа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Векуа, Чехословацк. матем. журн., **6** (81), 143 (1956). [2] И. Н. Векуа, Теория обобщенной аналитической функции и ее приложения в механике и геометрии (в печати). [3] С. Кон-Фоссен, Усп. матем. наук, **9**, в. 1, 63 (1954). [4] Е. Рембс, Math. Ann., **111**, 587 (1935).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

МАТЕМАТИК

А. Ф. ТИМАН

ОБРАТНЫЕ ТЕОРЕМЫ КОНСТРУКТИВНОЙ ТЕОРИИ ФУНКЦИЙ, ЗАДАННЫХ НА КОНЕЧНОМ ОТРЕЗКЕ ВЕЩЕСТВЕННОЙ ОСИ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 27 IV 1957)

Известно ([1], [5]), что прямые теоремы конструктивной теории функц вещественного переменного, установленные Джексоном и впоследствии д полненные Зигмундом ([4]), в случае конечного отрезка не допускают полно обращения. Причина этого выясняется следующей общей теоремой ([6]) (ч стный случай см. ([8])), установленной нами в 1950 г. и показывающей, ч упомянутый результат Джексона, будучи с точки зрения порядка точны для приближений на всей вещественной оси ([1], [7]) оказывается уже гр бым при переходе к приближениям алгебраическими многочленами на к нечном отрезке,

Теорема 1. *Если функция $f(x)$, заданная на $[-1,1]$, имеет та r-ю $(r \geqslant 0)$ непрерывную производную, то существует константа C, не з висящая от x и n, такая, что для любого $n=1, 2, \ldots$ найдется обыкнове ный многочлен $P_n(x)$ степени не выше, чем n, удовлетворяющий для каждо $x \in [-1, 1]$ неравенству*

$$|f(x) - P_n(x)| \leqslant \frac{c}{n^r}\left(\sqrt{1-x^2} + \frac{|x|}{n}\right)^r \omega_r\left[\frac{1}{n}\sqrt{1-x^2} + \frac{|x|}{n}\right], \quad (1$$

где

$$\omega_r(h) = \omega(f^r;\ h) = \sup_{|x_1 - x_2| \leqslant h} |f^{(r)}(x_1) - f^{(r)}(x_2)|, \quad x_1,\ x_2 \in [-1,\ 1],$$

модуль непрерывности r-й производной.

Данное утверждение показывает, что, сохраняя наилучший поряд приближения по интервалу в целом, вблизи его концов можно существен повысить этот порядок При этом характер улучшения приближений вбли концов отрезка здесь такой же, как и характер ухудшения порядка макс мального возрастания производной алгебраического многочлена $P_n(x)$ п $|x| \to 1$ в известных неравенствах С. Н. Бернштейна и А. А. Маркова (см например, ([3])). Эти неравенства впоследствии были существенно дополне С. Н. Бернштейном ([2]), получившим следующий результат.

Теорема 2 (С. Н. Бернштейн). *Если $t(x) > 0$ — непрерывн функция, то из неравенства $|P_n(x)| \geqslant t(x)$ на отрезке $[-1, 1]$ вытека неравенство*

$$|P_n'(x)| \leqslant Cn \min\left\{\frac{t(x)}{\sqrt{1-x^2}},\ n \max\left[t(+1),\ t(-1)\right]\right\}, \quad (2$$

*где C — константа, не зависящая от x и n *.*

* В этой теореме С. Н Бернштейна при $n \to \infty$ константа C может быть заменена ве чиной $1+\varepsilon_n \to 1$ ([2]).

Недавно Ю. А. Брудный дал простое доказательство неравенства (2) также применительно к случаю, когда $t(x)=t_n(x)$ есть правая часть (1).

Пользуясь этим неравенством, можно получить следующую теорему, обратную к теореме 1 (в случае $r=0$).

Теорема 3. *Если для функции $f(x)$, заданной на $[-1,1]$, при некотором модуле непрерывности $\omega(h)$ можно указать последовательность обыкновенных многочленов $P_n(x)$ $(n=1, 2,\ldots)$ таких, что*

$$|f(x)-P_n(x)|\leqslant\omega\left[\frac{1}{n}\left(\sqrt{1-x^2}+\frac{|x|}{n}\right)\right],\quad x\in[-1,\ 1],\quad (3)$$

то существует положительная константа C, не зависящая от h и такая, что

$$\omega(f,h)\leqslant Ch\int_h^1\frac{\omega(u)}{u^2}\,du,\quad 0<h\leqslant 1/2.\quad (4)$$

Неравенство, аналогичное неравенству (4), для наилучших приближений тригонометрическими полиномами периодических функций (применительно к метрике L_p) в несколько более общем виде было ранее дано в работе М. Ф. Тимана и автора ([11], теорема 4)*.

При доказательстве теоремы 3 в основном проходит известный метод С. Н. Бернштейна для получения обратных теорем. Пусть $0\leqslant\delta\leqslant 1/n$. Очевидно, что если $0\leqslant x\leqslant x+\delta\leqslant 1$, то при любом целом $m>0$

$$|\Delta_\delta f(x)-\Delta_\delta P_{2^{m+1}}(x)|\leqslant 2\omega\left[\frac{1}{2^{m+1}}\left(\sqrt{1-x^2}+\frac{|x|}{2^{m+1}}\right)\right].$$

Отсюда следует, что при любом $x\in[-1,1]$ и $n\geqslant 2$ найдется такое натуральное число

$$m=m(x,n)=\begin{cases}[\ln n/2\ln 2], & \text{если } |x|\geqslant 1-\frac{2}{n},\\ [\ln(n\sqrt{1-x^2})/\ln 2], & \text{если } |x|<1-\frac{2}{n},\end{cases}$$

что

$$|\Delta_\delta f(x)-\Delta_\delta P_{2^{m+1}}(x)|\leqslant 4\omega\left(\frac{2}{n}\right).\quad (5)$$

Далее, при любом $x\in[-1,1]$,

$$\begin{aligned}|P'_{2^{m+1}}(x)|&\leqslant|P'_2(x)|+\sum_{k=1}^{m}|P'_{2^{k+1}}(x)-P'_{2^k}(x)|,\\ |P_{2^{k+1}}(x)-P_{2^k}(x)|&\leqslant 2\omega\left[\frac{1}{2^k}\left(\sqrt{1-x^2}+\frac{|x|}{2^k}\right)\right].\end{aligned}\quad (6)$$

Применяя к функции $t_{2^k}(x)=\omega(\sqrt{1-x^2}/2^k)+\omega(2^{-2k})$ теорему 2, мы получим, что существует константа $C_1>0$ такая, что

$$|P'_{2^{k+1}}(x)-P'_{2^k}(x)|\leqslant$$
$$\leqslant C_1\min\begin{cases}2^k\sqrt{(1-x^2)^{-1}}\,\omega(2^{-k}\sqrt{1-x^2})+2^k\sqrt{(1-x^2)^{-1}}\,\omega(2^{-2k}),\\ 2^{2k}\,\omega(2^{-2k}).\end{cases}\quad (7)$$

Полагаем $x\geqslant 0$. Так как при $x\geqslant 1-2/n$ $(1-x^2)^{-1/2}\geqslant 2^{m-1}$, то существует положительная константа C_2, обладающая тем свойством, что для всех таких значений x и для $1\leqslant k\leqslant m$ справедливы неравенства

* Указанное неравенство впоследствии сыграло известную роль в ряде статей С. Б. Стечкина (см. ([12]), теорема 8 и примыкающие к ней предложения, а также некоторые его статьи по абсолютной сходимости ортогональных рядов).

$$|P'_{2^k+1}(x) - P'_{2^k}(x)| \leqslant C_2 \cdot 2^{2k}\,\omega(2^{-2k})$$

и, в силу (6),

$$|P'_{2^m+1}(x)| \leqslant C_3 \sum_{k=1}^{m} 2^{2k}\,\omega(2^{-2k}) \leqslant C_4 \sum_{k=1}^{2^{2m}} \omega\left(\frac{1}{k}\right) \leqslant C_4 \sum_{k=1}^{n} \omega\left(\frac{1}{k}\right).$$

Пусть теперь $x < 1 - 2/n$, $q = [-\ln(1-x^2)/2\ln 2]$. Из неравенства (7) следует существование положительной константы C_5 такой, что для всех $k \leqslant q$ справедливы неравенства

$$|P'_{2^k+1}(x) - P'_{2^k}(x)| \leqslant C_5 2^{2k}\omega(2^{-2k}),$$

и константы C_6 такой, что для всех $k > q$,

$$|P'_{2^k+1}(x) - P'_{2^k}(x)| \leqslant C_6 \cdot 2^k \sqrt{(1-x^2)^{-1}}\,\omega(2^{-k}\sqrt{1-x^2}).$$

Стало быть, из (6) при $x < 1 - 2/n$ получаем

$$P'_{2^{m+1}}(x)| \leqslant C_7 \sum_{k=1}^{q} 2^{2k}\,\omega(2^{-2k}) + C_6\sqrt{(1-x^2)^{-1}} \sum_{k=q+1}^{m} 2^k\,\omega(2^{-k}\sqrt{1-x^2}) \leqslant$$

$$\leqslant C_8 \sum_{k=1}^{2^{2q}} \omega\left(\frac{1}{k}\right) + C_9 \sum_{k=q}^{m} 2^{k+q}\,\omega(2^{-k-q}) \leqslant C_8 \sum_{k=1}^{2^{2q}} \omega\left(\frac{1}{k}\right) + C_{10} \sum_{k=1}^{2^{m+q}} \omega\left(\frac{1}{k}\right)$$

или, так как для всех рассматриваемых здесь значений x $2^{m+q} \leqslant n$,

$$|P'_{2^m+1}(x)| \leqslant C_{11} \sum_{k=1}^{n} \omega\left(\frac{1}{k}\right).$$

Таким образом, из (5) получаем оценку

$$|f(x) - f(x+\delta)| = |\Delta_\delta f(x)| \leqslant \frac{C_0}{n} \sum_{k=1}^{n} \omega\left(\frac{1}{k}\right) + 4\omega\left(\frac{2}{n}\right).$$

Остается учесть, что

$$\omega\left(\frac{2}{n}\right) \leqslant \frac{4}{n} \sum_{k=1}^{[n/2]} \omega\left(\frac{1}{k}\right) \leqslant \frac{4}{n} \sum_{k=1}^{n} \omega\left(\frac{1}{k}\right).$$

Следствие 1. Если $f(x)$ удовлетворяет условиям теоремы 3

$$h\int_h^1 \frac{\omega(u)}{u^2}\,du = O[\omega(h)],$$

то $\omega(f; h) = O[\omega(h)]$.

Аналогичным образом, пользуясь неравенством (2), можно получить следующую теорему, обратную к теореме 1 (для $r \geqslant 1$).

Теорема 4. *Если для функции $f(x)$, заданной на $[-1, 1]$, с некотором модуле непрерывности $\omega(h)$, удовлетворяющем условию* $\int_0^1 \frac{\omega(u)}{u}\,du < \infty$, *можно указать последовательность обыкновенных многочленов $P_n(x)$ $(n = 1, 2, \ldots)$ таких, что*

$$|(x) - P_n(x)| \leqslant \frac{1}{n^r}\left(\sqrt{1-x^2} + \frac{|x|}{n}\right)^r \omega\left[\frac{1}{n}\left(\sqrt{1-x^2} + \frac{|x|}{n}\right)\right], \quad x \in [-1, 1],$$

о $f(x)$ имеет на данном отрезке r-ю непрерывную производную $f^{(r)}(x)$ и

$$\omega(f^{(r)}; h) \leqslant C\left\{h\int_h^1 \frac{\omega(u)}{u^2}\,du + \int_0^h \frac{\omega(u)}{u}\,du\right\}, \quad 0 < h \leqslant 1/2. \tag{9}$$

Неравенство, аналогичное неравенству (9), для наилучших приближений тригонометрическими полиномами периодических функций в более общем виде было получено нами ранее в [10] (см. также [12], теорема 11). том же направлении (для модулей непрерывности более высоких порядов) могут быть обобщены неравенства (9) и (4).

Следствие 2. Если $f(x)$ удовлетворяет условиям теоремы 4 и

$$h\int_h^1 \frac{\omega(u)}{u^2}\,du = O[\omega(h)], \quad \int_0^h \frac{\omega(u)}{u}\,du = O[\omega(h)], \tag{10}$$

о у $f(x)$ существует непрерывная на $[-1, 1]$ производная $f^{(r)}(x)$, для оторой $\omega(f^{(r)}; h) = O[\omega(h)]$.

Рассмотрение частных случаев $\omega(u) = u^\alpha$ $(0 < \alpha < 1)$ и $\omega(u) = u^{r+\alpha}$ $r \geqslant 1$, $0 < \alpha < 1$), соответственно, в следствиях 1 и 2 показывает, то для функций, имеющих r-ю $(r \geqslant 0)$ производную, удовлетворяющую условию Липшица степени α $(0 < \alpha < 1)$, усиленная теорема Джексона теорема 1) в отношении порядка является окончательной и в таком виде допускает полное обращение*. Это же положение остается в силе в более общем случае.

Теорема 5. *Пусть $\omega(h)$ удовлетворяет условиям* (10) (*соответственно, первому из этих условий*). *Функция $f(x)$, заданная на* $[-1, 1]$, *имеет там r-ю производную с модулем непрерывности порядка $O[\omega(h)]$ (соответственно, модуль непрерывности порядка $O[\omega(h)]$) тогда и только тогда, когда существует последовательность многочленов $P_n(x)$, удовлетворяющих неравенству* (1), *где* $\omega_r(h) = \omega(h)$ (*соответственно, при* $r=0$).

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
7 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Н. Бернштейн, Сообщ. Харьковск. матем. общ., сер. 2, **13**, 49 (1912); Соч., 1, 1952, стр. 11. [2] С. Н. Бернштейн, C. R., **190**, 338 (1930); Соч., **1**, 1952, стр. 497. [3] D. Jackson, The Theory of Approximation, N. Y., 1930. [4] A. Zygmund, Duke Math. J., **12**, 47 (1945). [5] А. Ф. Тиман, В. К. Дзядык, ДАН, **75**, № 4, 499 (1950). [6] А. Ф. Тиман, ДАН, **78**, № 1, 17 (1951). [7] С. Н. Бернштейн, ДАН, **51**, № 5, 327 (1946); Соч., **2**, 1954, стр. 371. [8] А. Ф. Тиман, ДАН, **77**, № 6, 969 (1951). [9] И. П. Натансон, Конструктивная теория функций, 1949. [10] А. Ф. Тиман, Исследования по теории приближения функций, Диссертация, Харьков, 1951. [11] А. Ф. Тиман, М. Ф. Тиман, ДАН, **71**, № 1, 17 (1950). [12] С. Б. Стечкин, Изв. АН СССР, сер. матем., **15**, № 3, 219 (1951). [13] В. К. Дзядык, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, № 5, 623 (1956).

* Указанный частный случай следствий 1 и 2 в связи с теоремой 1 недавно рассматривался В. К. Дзядыком [13].

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

АСТРОНОМИЯ

Т. Г. МЕГРЕЛИШВИЛИ

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУМЕРЕЧНОГО НЕБА В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 15 V 1957)

Люминесценция земной атмосферы во время сумерек усиленно изучается уже более 20 лет. Открытая в 1936 г. В. И. Черняевым и М. Ф. Вуксом ([1]) сравнительно кратковременная вспышка желтого дублета натрия при высоте тени Земли 40—70 км и интенсивное свечение красной линии атомного кислорода, обнаруженное в еще более высоких слоях Гарригом ([2]) в том же году, положили начало систематическим исследованиям явления сумеречной люминесценции атмосферы. В дальнейшем было обнаружено сумеречное свечение ионов N_2^+ (первая отрицательная система), усиление интенсивности полос O_2 (λ 8669 Å) и OH (λ 8431 и 8780 Å) ([3,4]). Кроме того, в литературе обсуждался вопрос о возможности сумеречного свечения атомного азота λ 5200 Å. В 1955 г. Е. Д. Шолохова и М. С. Фриш сообщили ([5]) о светимости сумеречного неба в области 1 μ.

За последнее время нами получены данные, позволяющие предположить наличие интенсивной сумеречной люминесценции тонкого атмосферного слоя в инфракрасной области спектра около λ 9400 Å на высотах около 35—40 км и около 90—100 км. Светимость этого слоя наиболее отчетливо выявляется в участке неба, расположенном в вертикале Солнца на высоте 20° над горизонтом, где менее всего проявляется действие многократного рассеяния света ([6]). Измерения проводились со светофильтром ИКС-3 на электрофотометре, состоящем из оксидно-цезиевого фотоумножителя ФЭУ-22 и усилителя постоянного тока на лампе 6С1Ж (усиление по току $4{,}1 \cdot 10^4$). Электрофотометр был снабжен объективом диаметром 8,9 см с фокусным расстоянием 40 см. Линза Фабри отображает отверстие объектива на фотокатод умножителя.

Ведя в 1953 г. систематические наблюдения сумеречного света в инфракрасной области спектра в зените, а позднее и около горизонта на высоте 20°, мы накопили около 100 зенитных наблюдений и 10 наблюдений на высоте 20°. Для качественного анализа наблюдений мы представили их в виде кривых зависимости отношения $\frac{1}{I}\frac{dI}{dh}$ (I — яркость) от высоты эффективно рассеивающего слоя h. Для сопоставления с нашими данными мы построили такую же кривую зависимости производной яркости от высоты, используя модель атмосферы, полученную с помощью ракетных данных.

Исходя из теории сумерек, легко можно показать, что реально существующий на определенной высоте резко очерченный светящийся (люминесцирующий или обладающий дополнительным рассеянием) слой из-за большой толщины сумеречного луча не будет резко выявляться на сумеречных кривых. Без дополнительных расчетов трудно судить о действительных размерах и расположении слоя.

Если считать, что яркость сумеречного неба определяется только рас

нием солнечного света молекулами воздуха и для распределения плотности по высоте взять данные Ракетного распределительного комитета США (the Rocket Panel) ([7]), то для отношения $\frac{1}{I}\frac{dI}{dh}$ получается ход с высотой («нормальная» кривая), показанный на рис. 1 (кривая *1*). Предположим,

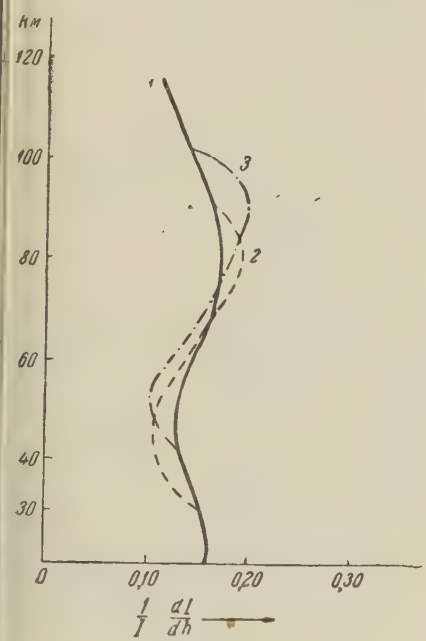


Рис. 1

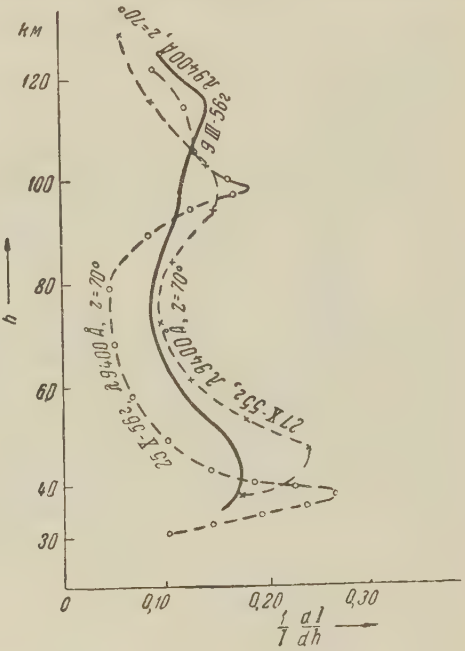


Рис. 2

алее, что слой толщиной 10 км на высоте 60—70 км создает дополнительное свечение, равное по яркости молекулярному рассеянию солнечного вета в этом слое. Ход отношения $\frac{1}{I}\frac{dI}{dh}$ по нашим подсчетам дается кривой *2* рис. 1). Кривая *3* соответствует такому же слою на высоте 70—80 км. Из хода кривых видно, что новая кривая с люминесцирующим слоем пересекает нормальную кривую на той высоте, на которой находится слой, а влияние слоя уже начинается с 35 км и длится до 90 км.

Рассмотрение наблюдательного материала (в качестве примера приводится три кривых — рис. 2) дает возможность сделать следующие выводы. Существуют два слоя — на высоте около 35—40 км и около 90—100 км. На девяти кривых из десяти (при $z = 70°$) имеются оба слоя и только на одной кривой нет первого слоя. Слой около 90—100 км менее устойчив, чем слой около 35—40 км, его высота варьирует в пределах $\pm$ 20 км.

Необходимо указать, что аналогичные кривые $\frac{1}{I}\frac{dI}{dh}$, полученные в других участках спектра ($\lambda_{макс}$ 5270 Å, $\lambda_{макс}$ 3790 Å), не выявляют эти слои, что дает возможность приписывать это явление люминесценции, а не пылевым частицам. На рис. 3 приводятся данные одновременных наблюдений в двух участках спектра (при $z = 70°$). Следует особо отметить, что нижний слой около 35—40 км — это, по-видимому, слой, обнаруженный Е. Д. Шоховой и М. С. Фриш по наблюдениям 1954 г. в Лагодехи и Абастумани.

Максимумы на кривых, полученных при $z = 70°$, выражены отчетливее, чем при зенитных наблюдениях, что, по-видимому, объясняется большим влиянием вторичного рассеяния света в зените (рис. 4). Из 50 кривых, полученных в зените, эти слои выявляются на 37 кривых, в то время как

при наблюдениях около горизонта они почти всегда наблюдались. Вид кр
вых показывает, что слой около 35—40 км более мощный, чем около 90
100 км.

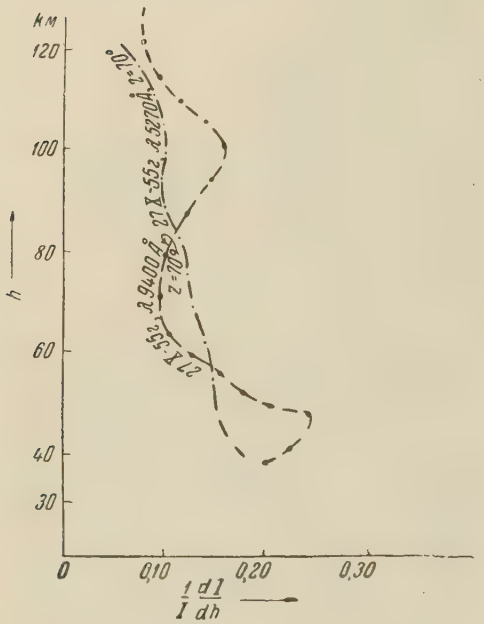


Рис. 3

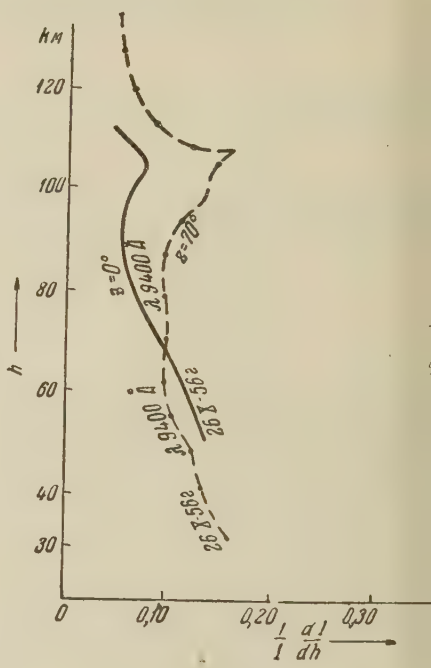


Рис. 4

В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. И. А. Хвости
кову за обсуждение результатов и ценные советы.

Абастуманская астрофизическая обсерватория
Академии наук ГрузССР

Поступило
16 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Черняев, М. Ф. Вукс, ДАН, **14**, № 2 (1937). [2] H. Garrigue, C. R **202**, № 21 (1936). [3] A. B. Meinel, Astrophys. J., **112**, № 3 (1950). [4] M P. Berth er, C. R., **263**, № 18 (1953). [5] Е. Д. Шолохова, М. С. Фриш, ДАН, **105**, № 6 (1955 [6] Т. Г. Мегрелишвили, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 8 (1956). [7] P. Roecke Phys. Rev., 88, № 5 (1952).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИКА

В. Н. РОЖАНСКИЙ, Н. В. ПЕРЦОВ, Е. Д. ЩУКИН и академик П. А. РЕБИНДЕР

ВЛИЯНИЕ ТОНКИХ РТУТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПРОЧНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Понижение поверхностной энергии металла под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ приводит к уменьшению его прочности ([1,2]). Эти весьма общие эффекты адсорбционного понижения прочности подробно исследованы на металлах при адсорбции органических поверхностно-активных веществ в различных условиях ([2-4]). Однако жидкие металлические среды могут вызывать значительно большее уменьшение прочности, понижая межфазовую поверхностную энергию твердое тело/жидкость почти до нуля. Именно этим эффектом объясняются исследованные С. Т. Кишкиным, Я. М. Потаком, а также рядом других авторов ([5-7]) явления понижения прочности металлов, в особенности при высоких температурах, под влиянием легкоплавких металлических расплавов.

П. А. Ребиндером, В. И. Лихтманом и Л. А. Кочановой ([2]) показано, что эффекты адсорбционного понижения прочности под влиянием жидких поверхностно-активных металлов, насыщенных исследуемым металлом, весьма резко выражены на совершенных монокристаллах.

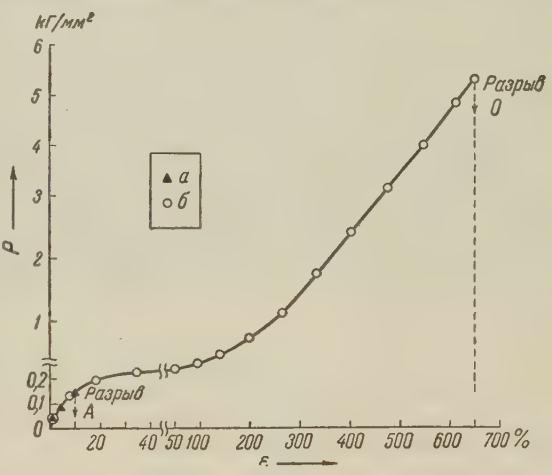


Рис. 1. Зависимость истинного напряжения $P = P_0(1+\varepsilon/100)$ от относительного удлинения ε для амальгамированных (*а*) и неамальгамированных (*б*) монокристаллов цинка. $\chi_0 = 40°$, $\lambda_0 = 40°$. Скорость растяжения 15% мин$^{-1}$

Эти работы проводились при повышенных температурах; представляло интерес исследовать влияние поверхностно-активного металлического покрытия на прочность монокристаллов при комнатной температуре.

Объектами нашего исследования служили монокристаллы цинка, олова, кадмия и свинца с содержанием основного металла 99,99%, диаметром 1,5 мм и длиной ~10 мм. Поверхностно-активным веществом являлась ртуть, которая наносилась в виде тонкой пленки погружением образца в раствор $Hg_2(NO_3)_2$ с последующей промывкой водой. Ртуть покрывала монокристалл равномерным слоем толщиной около 0,1 μ и быстро насыщалась исследуемым металлом. Чрезвычайно малые количества наносимой ртути, а также сравнительно малая растворимость в ней изучаемых металлов (2,2% для Zn и 0,6% для Sn при 20°) исключали сколько-нибудь заметное коррозионное действие ртути.

Исследование прочностных свойств амальгамированных монокристал-

лов при растяжении их с постоянной скоростью показало, что прочнос монокристаллов цинка и олова, покрытых ртутью, в несколько раз мены прочности неамальгамированных монокристаллов (рис. 1 и 2).

Такое резкое понижение прочности, видимо, связано со значительны снижением поверхностного натяжения на границе металл/ртуть и умен шением работы образовани новой поверхности трещи разрушения. Развитию так трещин разрушения, лежащ в плоскости скольжения, сп собствует, по-видимому, б стро протекающая повер ностная миграция рту по развивающимся дефект кристаллической решетки

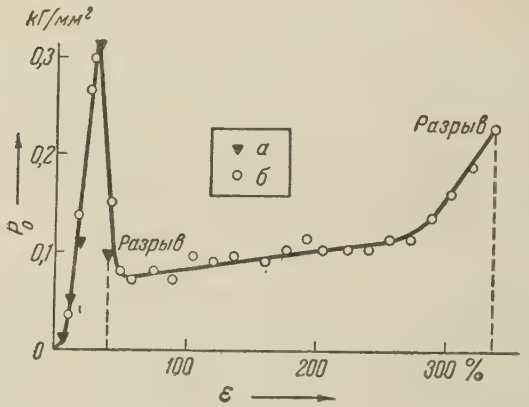


Рис. 2. Зависимость напряжения P_0 от относительного удлинения ε для амальгамированных (*а*) и неамальгамированных (*б*) монокристаллов олова, $\chi_0=58°$, $\lambda_0=74°$. Скорость растяжения 15% мин$^{-1}$

Исследование шлифов осевом сечении амальгамир ванных монокристаллов ци ка после их деформирован показало, что трещины мог образовываться как на повер ности, так и в объеме монокр сталла, что видно при ра смотрении осевых шлифо (рис 3 *I*). Образование об емных трещин может быть связано с заметной диффузией ртути в цинк п комнатной температуре с последующим снижением поверхностного нат жения на возникающих внутренних поверхностях раздела.

Изучение температурной зависимости адсорбционного действия ртут показало, что повышение температуры до 160°С уничтожает у амальгамир ванных монокристаллов цинка описанные явления катастрофической хру кости, приводя к полному восстановлению пластичности и прочности (ри 3 *II*). В 40-градусном температурном интервале (120—160°) перехода хрупкого состояния к пластическому наблюдаются явления «частично хрупкости» (рис. 3 *II*), когда монокристалл оказывается покрытым рядо более или менее глубоких полураскрывшихся трещин, около которых м териал сильно упрочняется. Эти явления резкой температурной зависим сти оказываются вполне обратимыми, т. е. не связаны с удалением ртут испарением. Понижение скорости деформации вызывает явления, аналоги ные повышению температуры.

Механизм образования трещин, подробно рассмотренный в ряде раб ([9-11]), обычно связывется со скоплением групп дислокаций возле различны препятствий. Напряжение P_c, достаточное для образования трещины в главе такой группы, по расчетам Штро ([6]) равно

$$P_c \approx \frac{12\sigma_{12}}{nb}.$$

Здесь σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела монокристалл-среда; n — число заторможенных у препятствия дислокаций, зависящее проницаемости препятствия; b — величина вектора Бюргерса. Таким обр зом, прочность тела уменьшается с понижением поверхностного натяжени на свежеобразущейся поверхности трещины и повышается при создани условий, препятствующих накоплению больших лавин дислокаций возл возможных потенциальных барьеров. Тело оказывается хрупким в сл чае, если предел текучести P_t выше напряжения P_c, обеспечивающего во никновение трещины, т. е. при соблюдении условия $\sigma_{12} < \alpha bP$ где α — теоретически оцениваемая постоянная, по порядку величины бли

К статье В. Н. Рожанского, Н. В. Перцова, Е. Д. Щукина, П. А. Ребиндера стр. 769

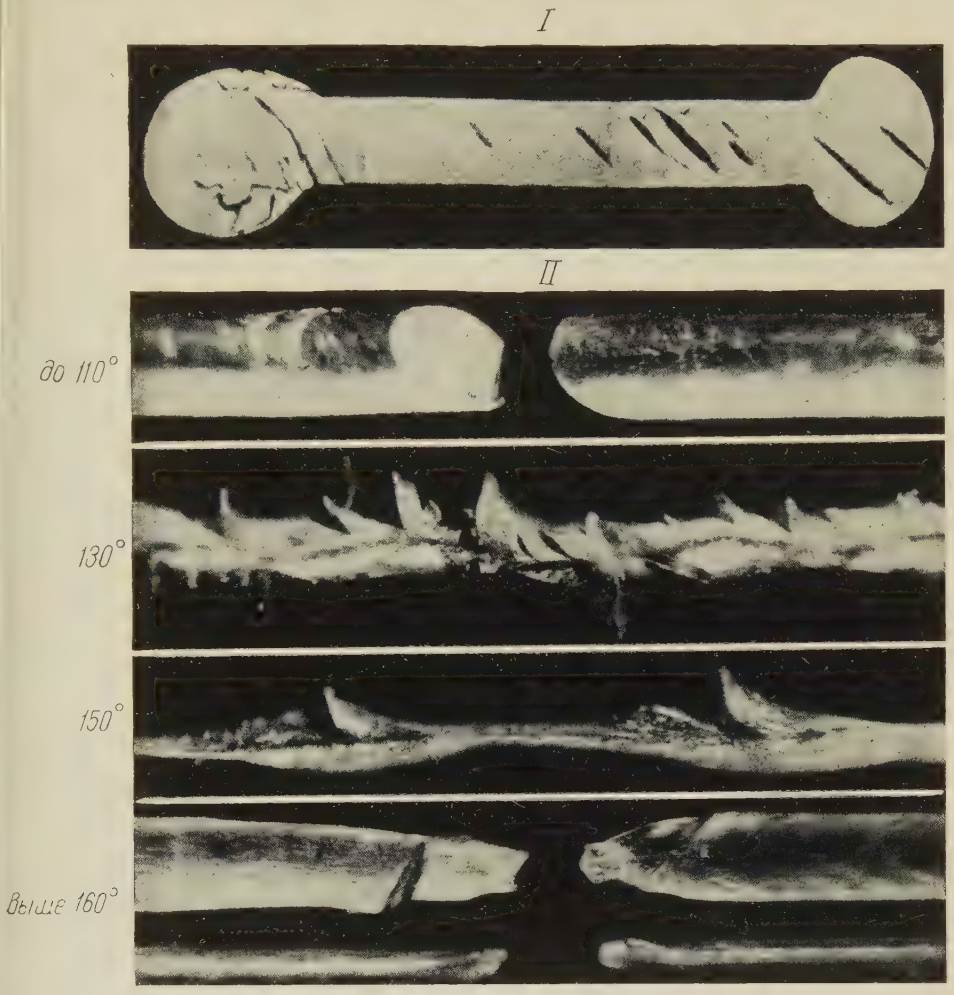


Рис. 3. *I* — осевой шлиф; *II* — разрушение амальгамированных монокристаллов цинка при различных температурах. Скорость растяжения 15% мин$^{-1}$

К статье Ю. С. Зуева, С. И. Праведниковой, стр. 813

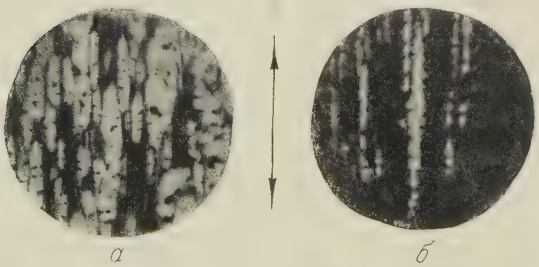


Рис. 3. Фотографии озонных трещин, образующихся при больших деформациях: *а* — наирит; *б* — НК. Стрелка указывает направление растяжения

я к единице, а $P_1 \approx nP_f$ — локальное напряжение, необходимое для пре-
оления препятствия, т. е. для распространения сдвига.

Согласно температурной зависимости вероятности образования трещины,
дсчитанной Шгро [9], вероятность преодоления скоплением дислокаций
епятствия, т. е. вероятность пластического течения, может быть выра-
на соотношением

$$W(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\nu l t_0}{b} e^{-U/kT}\right), \qquad (1)$$

е ν — собственная частота тепловых ко-
баний атомов; l — длина заторможенно-
фронта дислокаций; t_0 —время накопле-
я достаточно большой для образования
ещины группы дислокаций; U — энер-
я активации преодоления дислокацией
рьера.

Такая зависимость вызывает резкий пе-
ход $W(T)$ от 0 к 1 в небольшом темпера-
рном интервале возле

$$T_c = \frac{U}{k \ln \frac{\nu l t_0}{b}}. \qquad (2)$$

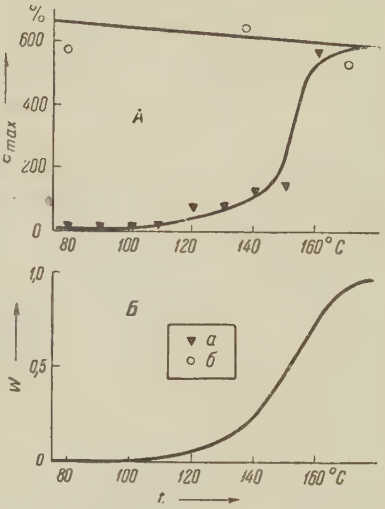


Рис. 4. *А* — зависимость предельного удлинения до разрыва для амальгамированных (*а*) и неамальгамированных (*б*) монокристаллов цинка от температуры, *Б* — зависимость вероятности преодоления дислокациями препятствия для амальгамированного монокристалла цинка от температуры

Величины, стоящие под знаком логариф-
, можно приближенно оценить; тогда, со-
асно (2), для найденной экспериментально
мпературы перехода U оказывается рав-
им ~ 1 эв при данной скорости деформа-
и (15% мин$^{-1}$). Подстановка этих величин
выражение $W(T)$ дает температурную за-
симость перехода от хрупкого состояния
пластическому, находящуюся в хорошем
ответствии с экспериментальными данными (рис. 4). Аналогичные опы-
с амальгамированием монокристаллов кадмия и свинца не дали столь
зкого снижения прочности. В этом случае понижение поверхностного на-
жения ртутными покрытиями, при достаточно малом значении предела
кучести P_f для этих металлов, по-видимому, не обеспечивало соблюдения
равенства $\tau_{12} < \alpha b P_1$ в условиях наших опытов.

Кафедра коллоидной химии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Ребиндер, Юбилейн. сборн., посвящен. 30-летию Великой Октябрьской циалистической революции, Изд. АН СССР, **1**, 1947, стр. 123. [2] В. Н. Рожанский, А. Ребиндер, ДАН, **91**, 129 (1953). [3] В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, В. Карпенко, Влияние поверхностно-активной среды на деформацию металлов, Изд. Н СССР 1954. [4] A. Pfützenreuter, G. Masing, Zs. f. Met., **42**, 361 (1951); . Klinkenberg, K. Lücke, G. Masing, Zs. f. Met., **44**, 362 (1953). [5] С. Т. ишкин, В. В. Николенко, С. Т. Ратнер, Прочность металлов в контакте с рас-авленными припоями, 1954; С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, ДАН, **110**, 1018 956). [6] Я. М. Потак, Хрупкие разрушения стали и стальных деталей, 1955. L. J. G. Ewijk, J. Inst. Met., **56**, 241 (1935); C. S. Smith, Trans. Am. Inst. Min. Met. g., **175**, 15 (1948); R. E. Eborall, P. Gregory, J. Inst. Met., **84**, 88 (1955). [7] А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, **111**, 1287 (1956). A. N. Stroh, Phil. Mag., **46**, 968 (1955). [10] N. F. Mott, J. Soc. Japan, **10**, 650 (1955). N. F. Mott, J. Iron. Steel. Inst., **183**, 233 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИ

Академик АН БССР Б. И. СТЕПАНОВ и П. А. АПАНАСЕВИЧ

О КЛАССИФИКАЦИИ ВТОРИЧНОГО СВЕЧЕНИЯ

1. В результате взаимодействия с атомами и молекулами первичный све вой поток преобразуется в вторичное свечение, которое в той или ин степени несет на себе отпечаток свойств изучаемого вещества. В одн случаях (сложные молекулы в растворе, уранилы и т. п.) свойства втор ного свечения полностью определяются свойствами вещества, преобраз щего свет; в других случаях (атомы, пары простых молекул) свойства в ричного свечения зависят от свойств падающей радиации

По наблюдаемым свойствам весь преобразованный свет делят на фо люминесценцию, релеевское и комбинационное рассеяния. Согласно Ва лову [1], люминесценцией называется такое свечение, которое обладает д тельностью, большей периода световых колебаний и, следовательно, с собно тушиться. Наоборот, рассеяние исчезает (или возникает) практиче мгновенно после прекращения (или начала) действия вынуждающей си В соответствии с этим предполагается также, что рассеяние не тушит

Критерий Вавилова, примененный им в двух случаях (по способности к шению), позволил правильно классифицировать неравновесные излуче [1]. Это послужило экспериментальным подтверждением критерия. Одн в литературе не имеется теоретического обоснования классификации Ва лова; нигде не выясняется, насколько глубоко данный критерий отраж сущность процесса преобразования света.

2. В рамках классической теории вопрос о преобразовании света с дится к анализу решения уравнения диполя [2]

$$\ddot{x} + 2(\gamma_{\text{исп}} + \gamma_{\text{тр}})\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_0 \cos \omega t.$$

Здесь ω_0 — собственная частота диполя, $\gamma_{\text{исп}}$ и $\gamma_{\text{тр}}$ — коэффициенты за хания, обусловленные радиационным торможением и взаимодействи со средой. Если в момент включения внешнего поля диполь покоил то, независимо от частоты облучающего света, свечение стационарн режима устанавливается не сразу, а спустя время $t > 1/(2\gamma_{\text{исп}} + 2\gamma$ В стационарном режиме диполь преобразует свет без изменения часто по закону

$$I(\omega) \sim \frac{\omega^4 I_0(\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4(\gamma_{\text{исп}} + \gamma_{\text{тр}})^2 \omega^2},$$

где $I_0(\omega)$ и $I(\omega)$ — интенсивности первичного и вторичного потоков. Отсю следует, что положение и контур линии преобразованного света силь зависят от спектрального состава облучающей линии. Если облуче ведется узкой линией ($\Delta\omega \ll \gamma_{\text{исп}} + \gamma_{\text{тр}}$), то вторичная линия совпад с первичной и по частоте и по контуру ($I(\omega) \sim I_0(\omega)$). Отношение ис щенной и поглощенной энергий определяет энергетический выход ис скания диполя [2]:

$$B = \frac{\gamma_{\text{исп}}}{\gamma_{\text{исп}} + \gamma_{\text{тр}}}.$$

С увеличением $\gamma_{тр}$ выход падает. Однако на интенсивности свечения это отражается только вблизи резонанса; при $|\omega_0 - \omega| \gg \gamma_{исп} + \gamma_{тр}$ согласно (2) интенсивность вторичного свечения не зависит от $\gamma_{тр}$, т. е. от действия тушителя.

После прекращения облучения стационарное свечение, описываемое (2), мгновенно исчезает ($I_0(\omega) = 0$), вместо него наблюдается послесвечение, обладающее длительностью $\tau = 1/(2\gamma_{исп} + 2\gamma_{тр})$ и спектром вида

$$S(\omega) \sim \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma_{исп} + \gamma_{тр})^2}. \qquad (4)$$

Здесь $S(\omega)$ — энергия частоты ω, испущенная диполем за все время послесвечения. Из сравнения (2) и (4) следует, что в общем случае спектр стационарного режима не совпадает со спектром послесвечения. Только тогда, когда облучение ведется широкой линией ($\Delta\omega \gg \gamma_{исп} + \gamma_{тр}$) и частота ω_0 попадает внутрь облучающей линии, оба спектра имеют один и тот же вид. Но и в этом частном случае преобразование света протекает по существу так же, как и во всех других случаях.

3. Результаты расчета, получающиеся для классического диполя, содержатся и в квантовой электродинамике. Наряду с этим квантовая электродинамика позволяет легко исследовать и другие возможности преобразования света. Рассмотрим, например, атом, обладающий тремя уровнями энергии и взаимодействующий с окружающей средой. Свет, преобразованный таким атомом, при стационарном режиме состоит из трех линий [3]. На рис. 1 стрелками обозначены наиболее вероятные процессы. Длина стрелки указывает частоту фотона, принявшего участие в данном процессе. Направление стрелки и значки при ней обозначают переход атома (поглощение одного фотона данной частоты может быть связано с переходом и во второе и в третье состояния). Одна из линий вторичного света получается в результате преобразования, происходящего без изменения частоты фотона: $\omega'' = \omega'$, где ω' — частота падающего фотона. Распределение энергии в этой линии описывается выражением

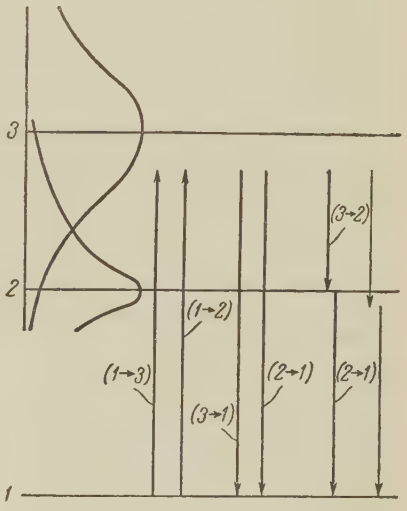


Рис. 1

$$I_p(\omega'') \sim \left| \sum_{j=2,3} \left[\frac{d_{1j}^{(2)} d_{j1}^{(1)}}{-(\gamma_j^{(исп)} + \gamma_j^{(тр)}) + (\omega_{j1} - \omega'')} + \frac{d_{1j}^{(1)} d_{j1}^{(2)}}{\omega_{j1} + \omega''} \right] \right|^2 \omega''^4 I_0(\omega''), \quad (5)$$

где $d_{j1}^{(1)}$ и $d_{j1}^{(2)}$ — матричные элементы проекций дипольного момента на направление поляризации падающего и вторичного фотонов, а $\gamma_j^{(исп)}$ и $\gamma_j^{(тр)}$ — постоянные радиационного и тормозного затухания j-го уровня.

Эта линия характеризуется свойствами, почти совпадающими со свойствами классической линии (2). Только такая линия имеется для системы с двумя уровнями.

Вторая линия дает преобразование света, при котором частоты вторичного и первичного фотонов отличаются на собственную частоту атома:

$\omega'' = \omega' - \omega_{21}$. Если ширина уровня 2 мала (уровень метастабилен), интенсивность этой линии определяется формулой

$$I_k(\omega'') \sim \left| \frac{d_{13}^{(2)} d_{31}^{(1)}}{-i(\gamma_3^{(\text{исп})} + \gamma_3^{(\text{тр})}) + (\omega_{32} - \omega')} + \frac{d_{23}^{(1)} d_{31}^{(2)}}{\omega_{31} + \omega''} \right|^2 \omega''^4 I_0(\omega'' + \omega_{21}).$$

Как видно из (5) и (6), положения и контуры обеих линий сильно зави от частоты и контура облучающей линии. Если облучающая линия у ($\Delta\omega \leqslant \gamma_3^{(\text{исп})} + \gamma_3^{(\text{тр})}$), то независимо от степени резонанса ($\omega' \simeq \omega_{31}$), их к тур совпадает с контуром первичной линии.

Третья линия ($2 \to 1$) существенно отличается от первых двух. Ее стота и контур совершенно не зависят от свойств облучающей линии и оп деляются только свойствами атома. Распределение интенсивности внут этой линии имеет вид:

$$I_л(\omega'') = \frac{D}{(\omega_2 - \omega'')^2 + (\gamma_2^{(\text{исп})} + \gamma_2^{(\text{тр})})^2},$$

где D — с точностью до множителя интегральная интенсивность лин (вообще говоря, зависящая от условий возбуждения). Эта линия являет собственной линией атома.

После прекращения облучения все линии стационарного режима ((6) и (7) исчезают мгновенно (вернее, со скоростью выключения первичн света). Вместо них за счет энергии, аккумулированной атомом при стац нарном режиме, появляются линии послесвечения, которые всегда принад жат к собственным линиям атома. Каждой линии стационарного режима мо но сопоставить определенную долю энергии послесвечения. В общем случа как и в классической теории, спектр послесвечения, соответствующего л ниям (5) и (6), не совпадает со спектром стационарного режима. Наобор послесвечение, соответствующее линии (7), точно совпадает с ней и по стоте, и по контуру линии. Интегральная интенсивность линии (7) непр рывно уменьшается по экспоненциальному закону от значения при стац нарном режиме до нуля.

Определяя квантовые выходы линий (5), (6) и (7), можно показать, ч увеличение $\gamma_j^{(\text{тр})}$ ведет к уменьшению квантовых выходов, т. е. все линии в ричного света тушатся. Однако между тушением линии (7) и тушением л ний (5) и (6) имеется некоторое различие. Уменьшение квантового выхо линии (7) всегда сопряжено с уменьшением ее интенсивности. Изменен же квантовых выходов линий (5) и (6), как и в классической теории, отр жается на их интенсивности только в случае резонанса ($|\omega_{31} - \omega'|$ мень или сравнимо с $\gamma_3^{(\text{исп})} + \gamma_3^{(\text{тр})}$).

4. Теоретический анализ преобразования света атомами (и просты молекулами) показывает, что классификация этого явления по призна тушения невозможна, если под тушением, как обычно, понимать умень ние выхода. Классификация по признаку длительности послесвечения н однозначна и иногда может привести к неверным результатам. Если эт признак понимать буквально, то всякое вторичное свечение следует отн сить к фотолюминесценции, так как всякому свечению стационарного р жима соответствует определенное послесвечение. Правда, спектр послес чения не всегда совпадает (хорошо сшит) со спектром стационарного режим «Сшитость» спектров может быть использована при классификации явлен преобразования света.

Как уже отмечалось, свойства линий (7) существенно отличаются свойств линий (5) и (6). Частота и контур линии (7) определяются лишь сво ствами атома, в результате чего соответствующая линия послесвечения х рошо сшита с ней. Наоборот, спектральный состав линий (5) и (6) сильно висит от частоты и контура облучающей линии и, следовательно, в общ случае отличается от спектрального состава послесвечения. Это различ

войств является внешним выражением того, что данные линии возникают результате процессов, различающихся по своему механизму. При образовании линии (5) и (6) между актами поглощения первичного и испускания торичного фотона не вклиниваются никакие промежуточные процессы. Поэтому оба акта происходят не независимо друг от друга, что и находит вое отражение в сильной связи между первичным и вторичным фотонами. Наоборот, акт испускания фотонов, входящих в линию (7), оторван от акта поглощения переходом $3 \rightarrow 2$, сопровождающимся испусканием фотонов комбинационной частотой $\omega' - \omega_{21}$. В результате этого промежуточного процесса теряется всякая зависимость свойств вторичного света от войств первичного.

Учитывая это, классификацию явления преобразования света можно провести следующим образом. Линию (7) следует отнести к фотолюминесценции, а линии (5) и (6) — к релеевскому и комбинационному рассеянию. При нерезонансном облучении свечение, описываемое формулами (5) и (6), безусловно, представляет собой рассеяние. В случае резонанса оно становится очень интенсивным. В этом случае линию (5) обычно называют «резонансным излучением» или «резонансной флуоресценцией», а линию (6) — «флуоресценцией» ([4,5]). Нам кажется, что преобразование света, описываемое (5) и (6), в случае резонанса следует называть резонансным рассеянием, так как по существу (по механизму явления) оно ничем не отличается от преобразования света в нерезонансном случае. Между ними имеются только внешние различия. Переход резонансного излучения в зеркальное отражение при повышении давления паров ([4,5]) подтверждает правильность такой классификации.

Свойства света, преобразованного классическим диполем, аналогичны свойствам свечения, описываемого формулой (5). Поэтому классический диполь позволяет описывать только релеевское рассеяние.

5. В результате взаимодействия с окружающей средой атомы и простые молеуклы могут изменять свое состояние, не теряя способности к испусканию света. Такие промежуточные процессы приводят к тушению рассеяния и соответствующему увеличению интенсивности некоторых линий фотолюминесценции. В сложных молекулах, наряду с этим, происходит еще быстрое перераспределение колебательно-вращательной энергии молекулы по степеням свободы ([2]). Расчеты показывают, что в результате этого рассеяние практически полностью тушится, и поэтому всегда наблюдается только фотолюминесценция.

Поступило
1 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. И. Вавилов, Собр. соч., 2, статьи 20, 28 и 29, Изд. АН СССР, 1952. [2] Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, Минск, 1956. [3] П. А. Апанасевич, Тр. Инст физ. и матем. АН БССР, в. 2 (1957). [4] П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951. [5] А. Митчел, М. Земанский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, 1937.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ОКЕАНОЛОГ

А. М. МУРОМЦЕВ

ТИПЫ ГОДОВОГО ХОДА ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДЫ В ПОВЕРХНОСТН СЛОЕ ОКЕАНА

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 19 V 1957)

Изучение годовых колебаний температуры воды в поверхностном с океана, находящемся в непосредственном взаимодействии с атмосферой последнего времени ограничивалось лишь единичными районами. Собр ные в Государственном океанографическом институте материалы наблю ний позволяют рассмотреть это явление по ряду районов Тихого океа Эти материалы дали возможность установить различия в годовом ходе т пературы воды на различных глубинах поверхностного слоя некоторых р онов океана, а также различия в величинах годовых колебаний температ и установить причины этих различий. Анализ этих данных показал, годовая изменчивость температуры в некоторых районах определяется только радиационным балансом данного района океана. Наряду с ним бо шую роль в этом явлении играют такие динамические факторы, как адв ция и восходящие токи, переносящие воды с подповерхностных глу к поверхности океана.

Периодическая и постоянная адвекция вод, температурные характе стики которых сформированы в иных климатических условиях, оказыва влияние на годовой ход температуры главным образом в нижней части верхностного слоя воды, но в отдельных районах сезонная адвекция ска вается во всем поверхностном слое. Влияние адвекции характерно для ра нов, расположенных близ зон сходимости или океанских фронтов, но наб дается также и в удалении от них.

Влияние процесса поднятия вод с некоторой глубины к поверхности о ана начинает сказываться с нижней границы поверхностного слоя и с р витием этого процесса постепенно охватывает весь слой. Этот процесс рактерен для прибрежных районов, в которых условия атмосферной ц куляции обусловливают постоянный или периодический сгон поверхно ных вод и развитие компенсационных восходящих токов. Такими района являются субтропические районы океана, примыкающие к западным бережьям материков, а также другие районы, в которых создаются со ветствующие гидрометеорологические условия.

Указанные динамические факторы накладывают характерные черты годовую изменчивость температуры воды в поверхностном слое океа обусловливая специфические особенности ее годового хода в соответств щих районах и определяя величину ее годовых колебаний.

В зависимости от влияния рассмотренных выше факторов могут б выделены три типа годового хода температуры воды в поверхностном с океана.

1. Р а д и а ц и о н н ы й — годовой ход температуры определяет в основном, процессами конвективно-турбулентного перемешивания.

2. Р а д и а ц и о н н о - а д в е к т и в н ы й — годовой ход темпера ры определяется процессами конвективно-турбулентного перемешива

вторжением инородных по температуре вод на различные глубины поверхностного слоя.

3. Радиационно-адвективный с вторжением вод глубин — годовой ход температуры определяется процессами конвективно-турбулентного перемешивания, горизонтальным вторжением теплых или холодных вод и вертикальным вторжением всегда относительно холодных вод, поднимающихся с подповерхностных глубин.

Первый тип годового хода температуры определяется сезонными изменениями количества солнечного тепла, поступающего на поверхность океана в данном районе, и соответствующим теплообменом между различными горизонтами поверхностного слоя. Глубина его проникновения определяется интенсивностью процессов перемешивания. Годовой ход этого типа

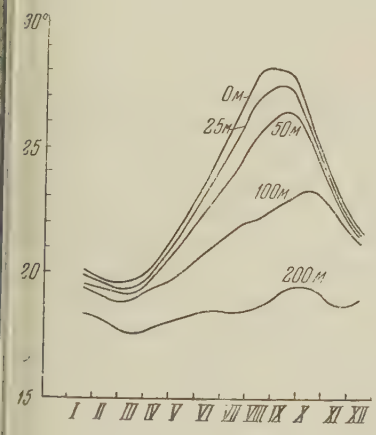


Рис 1

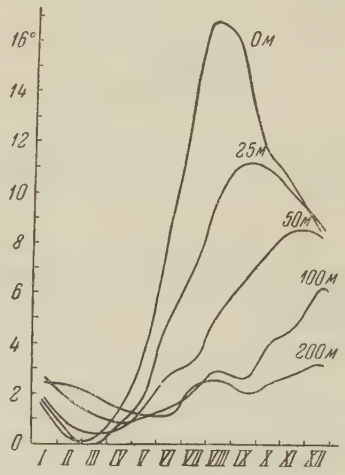


Рис. 2

Рис. 1. Годовой ход температуры воды на различных глубинах в районе, прилегающем к южным берегам Японии

Рис. 2. Годовой ход температуры воды на различных глубинах в южном Курильском районе

характеризуется на всех глубинах поверхностного слоя равномерным переходом от холодных месяцев к теплым и наоборот.

Примером этого типа может служить годовая изменчивость температуры в районе, прилегающем к южным берегам Японии. На приводимом графике (рис. 1) видно, что в слое воды от поверхности до глубины 100 м изменение температуры в течение года происходит весьма равномерно с минимумом на всех глубинах этого слоя в марте и максимумом, наступление которого постепенно смещается с августа на поверхности на октябрь на глубине 100 м. Различие во времени наступления минимальных и максимальных температур в толще поверхностного слоя воды объясняется тем, что передача тепла развивающимся при охлаждении конвективным перемешиванием происходит значительно быстрее, чем его передача от поверхности на глубины турбулентным перемешиванием в период нагревания.

Величина годовых колебаний температуры во всем слое остается большой, изменяясь от 8,50° на поверхности до 4,42° на нижней границе слоя.

На глубине 200 м в рассматриваемом районе годовой ход температуры меняется и определяется подповерхностной адвекцией, обусловливающей колебания температуры на глубинах ниже поверхностного слоя. Величина годовых колебаний на этой глубине уменьшается до 1,86°.

Радиационно-адвективный тип годового хода температуры соответствует более сложной картине ее годовой изменчивости. Адвективные нарушения

нормальных месячных температурных условий значительно меняют рад ционный ход, и зачастую совершенно искажают его, обусловливая иные риоды колебаний, особенно в нижней части поверхностного слоя.

Примером второго типа может служить годовой ход температуры в к ном Курильском районе. Как показывает график (рис. 2), в этом райо начиная с глубины 50 м, отчетливо сказывается влияние адвекции инор ных вод, которое проявляется в некотором повышении зимней температу в нижней части поверхностного слоя и в смещении ее минимума на глуби 100 м на апрель, когда происходит наиболее интенсивный вынос вод Охотского моря. Адвекция обусловлива также значительную задержку наступл ния максимума температуры у нижней гр ницы слоя.

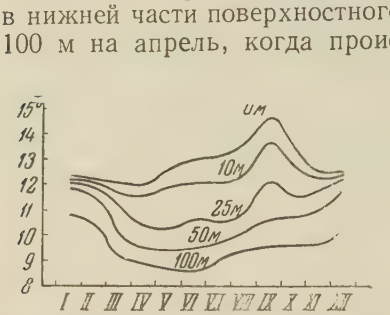


Рис. 3. Годовой ход температуры воды на различных глубинах залива Монтерей (по данным Скогсберга)

Величина годовых колебаний темпер туры в этом районе увеличивается по сра нению с предыдущим районом и составл ет 16,82° на поверхности и 5,54° на гл бине 100 м.

Третий тип годового хода температу отличается наибольшим нарушением но мальных радиационных изменений ее поверхностном слое и, вместе с этим, в равниванием величины годовых колебаний на различных глубинах это слоя. Характерным примером рассматриваемого типа может служить г довая изменчивость температуры в заливе Монтерей (Калифорния). И следованиями Т. Скогсберга (1) было установлено, что в годовом хо температуры здесь намечается три периода, связанные с различным гидрологическими условиями. Первый период характеризуется отходом берега южного холодного потока Калифорнийского течения и появлени в прибрежной зоне теплого северного течения, называемого течением Д видсона, или Калифорнийским противотечением. Этот период продолжает с половины ноября до середины февраля. Второй период охватывает пр межуток времени со второй половины февраля по июнь. В эти месяц течение Девидсона исчезает и сменяется восходящими по материковому скл ну токами, переносящими воды с глубин к поверхности океана. Третий п риод продолжается со второй половины июня до середины ноября и хара теризуется преобладанием во всем районе южного течения и нормальным р диационным прогревом поверхностного слоя.

Указанные периоды находят отражение на кривых годового хода те ратуры, приводимых на графике (рис. 3), построенном по данным Ско берга. Теплое течение Дэвидсона значительно повышает температуру во в соответствующие месяцы на всех глубинах поверхностного слоя. Последу щее поднятие вод с глубин, наоборот, ведет к аномальному понижению тем ратуры в весенние месяцы. А восстановление южного течения ведет к но мальному радиационному нагреванию поверхностного слоя в летние месяц

Следует, однако, отметить, что летний прогрев на глубинах более 25 м этом районе сказывается меньше, чем зимнее повышение температуры п влиянием адвекции теплых вод течения Дэвидсона.

Совокупное воздействие факторов, определяющих в этом районе годов ход температуры, ведет к значительному уменьшению ее годовых колеб ний во всей толще поверхностного слоя. Теплое течение препятствует зи нему охлаждению. Поднятие к поверхности холодных вод с нижней грани поверхностного слоя уменьшает влияние весенне-летнего радиационно прогревания.

В результате этого величина годовых колебаний температуры во вс слое изменяется в пределах 2,1—2,7°, достигая наибольшего значения поверхности и наименьшего — на глубине 25 м.

Рассмотренные особенности годового хода температуры в некоторых районах Тихого океана в равной степени являются типичными и для других океанов, в которых имеются районы с соответствующими гидрометеорологическими условиями. Поэтому при изучении годовых колебаний температуры воды в поверхностном слое Мирового океана следует иметь в виду возможность встречи с любым из указанных типов.

Государственный океанографический институт
Главного управления гидрометеорологической службы

Поступило
24 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] T. Skogsberg, Trans. Am. Phil. Soc. Philadelphia, 29 (1936).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

БИОФИЗИК

Ю. А. ВЛАДИМИРОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 30 V 1957)

Флуоресценция ароматических аминокислот наблюдалась Шором и Парди ([1]); спектры флуоресценции изучались автором совместно с С. В. Коневым ([2]), С. В. Коневым ([3]) и более тщательно Тилом и Вебером ([4]). По-видимому, способность ароматических аминокислот флуоресцировать приводила к миграции энергии с этих аминокислот на акцептор энергии в опытах Бюхера и Касперса ([5]), Баннистера ([6]), Шора и Парди ([7]) и Конева ([3]), осуществлявшейся по резонансному механизму ([2]). Действительно нами было показано, что при замене ароматических аминокислот флуоресцирующим красителем в качестве донатора энергии в системе СО — гемоглобин сохраняется способность передачи поглощенной энергии на гем([8]).

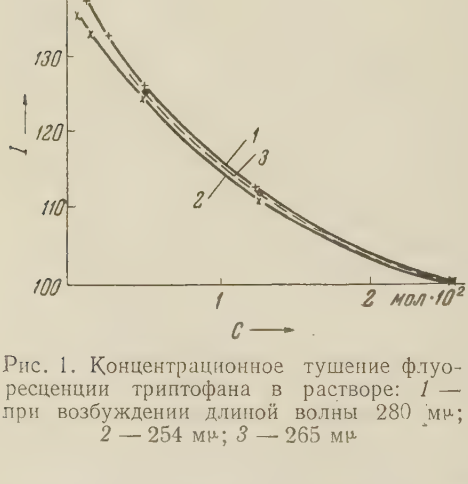


Рис. 1. Концентрационное тушение флуоресценции триптофана в растворе: *1* — при возбуждении длиной волны 280 мμ; *2* — 254 мμ; *3* — 265 мμ

В настоящей работе мы поставили своей задачей изучить возможность передачи энергии кванта от различных донаторов на ароматические аминокислоты, которые высвечивали его в виде света люминесценции. Для опытов применялась установка, сходная с установкой Шора и Парди ([1]), с использованием монохроматора спектрофотометра СФ-4 для выделения возбуждающих линий и более мощного источника возбуждающего излучения—1000-ваттной ртутной лампы (ПРК-7). Измерения интенсивности флуоресценции осуществлялись приемно-усилительной частью СФ-4. Для повышения точности измерений интенсивность флуоресценции раствора сравнивалась со стандартом. Для определения относительной интенсивности линий при измерении спектров возбуждения применялось уранов стекло ЖС-9, квантовый выход флуоресценции которого постоянен при возбуждении различными длинами волн в пределах исследуемой области.

Для выяснения возможности переноса энергии между одинаковыми молекулами мы исследовали возможность концентрационного тушения флуоресценции аминокислот (тирозина, триптофана и фенилаланина) * в 0,2 М водном растворе Na_2HPO_4. При использовании растворов, имеющих

* Использовались хроматографически однородные аминокислоты, дающие спектры поглощения и возбуждения люминесценции в растворах, сходные с литературными ([9]). Аминокислоты были любезно предоставлены нам Н. П. Мешковой и А. Н. Белозерским.

лине волны возбуждающего света оптическую плотность больше 1, и свето-ильтров, пропускающих только компоненту флуоресценции, не подвер-ающуюся реабсорбции (УФС-3 + БС-7 для триптофана, УФС-3 для ти-озина и фенилаланина), нам удалось наблюдать небольшое концентра-ционное тушение в растворах триптофана и тирозина (рис. 1 и 2). В растворе енилаланина эффекта не наблюдалось при возбуждении флуоресценции инией 253,7 мμ (рис. 2). Как идно из рис. 1 и 2, кривые кон-центрационного тушения име-от одинаковую форму для раз-ных длин волн возбуждающего света. Это обстоятельство го-ворит в пользу того, что воз-можной причиной тушения яв-ляется не образование ассоциа-тов аминокислот ([9]), а миграция энергии между молекулами.

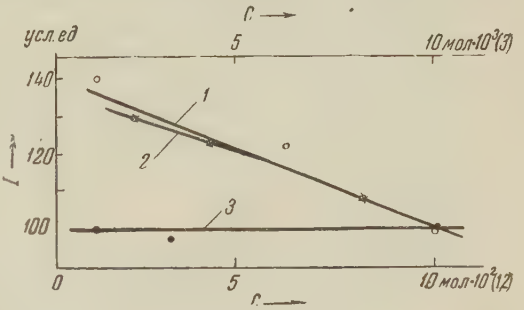


Рис. 2. Концентрационное тушение в растворе: *1* — тирозин при возбуждении длиной волны 265 мμ; *2* — тирозин при 280 мμ; *3* — фенилаланин при возбуждении длиной волны 254 мμ

В табл. 1 приведены относи-тельные интенсивности флуорес-ценции порошков и растворов аминокислот. В случае порош-ков экстраполированием из области 320—570 мμ, где аминокислоты уже не поглощают, вводилась поправка на рассеянный и отраженный свет. Интенсивности флуоресцен-ции приведены к 100% поглощения, т. е. представляют собой относительные

Таблица 1

Относительная интенсивность флуоресценции аминокислот в растворе и в сухом состоянии

Аминокислота	Фильтр, отсекающий возбуждающий свет	Полоса пропускания фильтра (в скобках максимум), мμ	Интенсивность флуоресценции, усл. ед.		$\frac{I_2}{I_1}$
			раствор 0,1 *M* (I_1)	порошок (I_2)	
Триптофан	УФС-3	310—400 (360)	480	2500	5,3
Тирозин	УФС-3	310—400 (360)	120	78	0,6
Фенилаланин	УФС-3	310—400 (360)	5,6	330	58
	УФС-2+ФС-7	290—390 (347)	13	650	50

квантовые выходы растворенных и кристаллических аминокислот. Можно грубо оценить и величину абсолютного квантового выхода флуоресценции порошков (ср. с ([4])), который в случае триптофана и фенилаланина имеет порядок единицы. Такое поведение молекул присуще ряду ароматических соединений, у которых оно обусловлено миграцией экситона.

Квантовый выход флуоресценции триптофана и фенилаланина в сухом состоянии оказался постоянным для ряда длин волн в области собственного поглощения: 230—290 мμ для триптофана и 230—270 мμ для фенилаланина. Кристаллический аланин и лизин не флуоресцировали в сухом состоянии, как и в растворе. Для выяснения возможности передачи энергии между разнородными молекулами аминокислот был поставлен опыт по изучению спектров возбуждения триптофановой флуоресценции системы фенилаланин— триптофан ($1 \cdot 10^{-1}$мол. фенилаланина $+ 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ мол. триптофана на 1 л 0,2 *M* Na_2HPO_4). Не приводя полностью полученные кривые, отметим только, что наблюдаемый экранирующий эффект фенилаланина несколько ниже теоретического и меньше в более концентрированных

растворах. Так, для исходного раствора эффект оказался равным 85
86,5% от теоретического, а для раствора, разведенного в 5 раз, 94,2
93,5% для длин волн 253,7 и 265 мμ, соответственно *.

Значительно более отчетливо сенсибилизованная фенилаланином флу
ресценция триптофана может наблюдаться в смешанных кристаллах эт

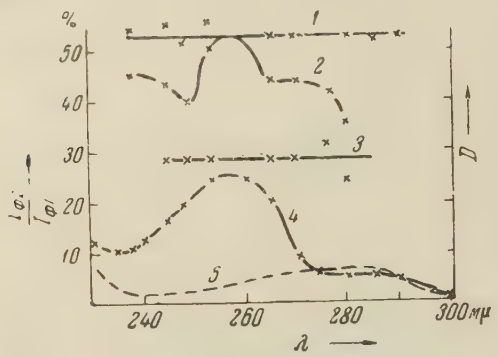


Рис. 3

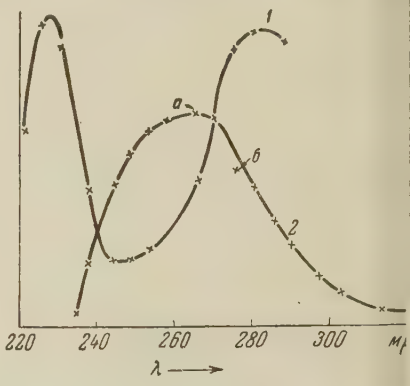


Рис. 4

Рис. 3. Люминесценция аминокислот в кристаллах. *1* — относительный квантовый вых
флуоресценции триптофана; *2* — спектр возбуждения «триптофановой» флуоресценц
смешанных кристаллов (с фильтром 2); *3*—спектральный состав флуоресценции смешанны
кристаллов; *4* и *5* — спектры поглощения той же смеси и ее триптофановой компонен
в растворе

Рис. 4. Относительный квантовый выход белковой флуоресценции дрожжей (*1*) и спек
поглощения суспензии дрожжей относительно светорассеивающей суспензии $Ca_3(PO_4)_2$ (2
а — нуклеиновый, *б* — белковый максимумы в общем спектре поглощения

веществ, которые мы получали или осаждением их из водных растворов до
бавлением 9 объемов ацетона или же путем непосредственного упаривани
досуха водного раствора в вакууме. Мы измеряли спектры возбуждения флу
ресценции таких осадков, применяя для отсекания возбуждающего свет
два светофильтра: фильтр 1 (ФС-7 + УФС-2), пропускающий флуоресцен
цию и фенилаланина и триптофана, и фильтр 2 (УФС-3 + БС-7), которы
пропускал почти исключительно флуоресценцию триптофана (максимум
пропускания соответственно 344 и 370 мμ). Отношение интенсивностей флу
ресценции, пропускаемых этими фильтрами, $I_{Ф_2}/I_{Ф_1}$ служило спектрально
характеристикой флуоресценции. Полученные данные представлены н
рис. 3 и в табл. 2, из которых видно следующее:

1. Спектральный состав люминесценции осадков одинаков при возбуж
дении светом различных длин волн; он близок спектральному состав
испускания триптофана и резко отличается от флуоресценции фенилаланина

2. Относительная интенсивность флуоресценции смеси больше пр
возбуждении линией 254 мμ, чем линией 230 мμ, той же интенси
ности (по числу квант в единицу времени), хотя в опытах на дол
триптофана при 254 мμ приходилось лишь около 10%, а при 280 мμ
100% от общего поглощения света в системе (см. рис. 3).

Таким образом кванты, поглощенные в системе как фенилаланином
так и триптофаном, высвечиваются в виде флуоресценции триптофана, и м
имеем, по-видимому, дело с миграцией энергии от фенилаланина на три
тофан, которая, вероятно, осуществляется по механизму экситона (на каж
дую молекулу триптофана приходилось 10^2 молекул фенилаланина).

Большой интерес представляет вопрос о переносах энергии, совершаю
щихся в живых объектах, при наличии высокоорганизованных биологи

* Вследствие низкого квантового выхода флуоресценции фенилаланина в раство
(4% (1)) реабсорбция света этой флуоресценции триптофаном не могла обусловить наблюда
мый эффект, и он может быть объяснен переносом энергии от фенилаланина на триптофа

еских структур. Нами изучались спектры возбуждения флуоресценции ивых дрожжей: при этом измерялась белковая люминесценция (приме- ялся светофильтр УФС-3). Полученный спектр возбуждения и спектр по- лощения дрожжей Saccharomyces vini изображены на рис. 4, из которого

Таблица 2

Флуоресценция смешанных кристаллов фенилаланина и триптофана

	Осадки					Триптофан	Фенилаланин
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5		
Относительная эффективность линий: 254/280 мμ, (фильтр 1) %	132	140	119	114	107	100	—
Спектральный состав флуоресценции (%) при возбуждении линиями 254 мμ	27	28	29	25	26	36	3
280 мμ	26	25	23	24	25	35	5

Примечание. Осадки получены: №№ 1, 2 — осаждением ацетоном; №№ 3, 4, 5 — упариванием в вакууме; толщина пленки возрастает слева направо.

етрудно видеть, что в спектре возбуждения имеется провал в области по- лощения нуклеиновых кислот, что и следовало ожидать при предположении, то энергия, поглощенная последними, не передается на белок. Аналогич- ые кривые были получены для обычных пекарских дрожжей и микобактерии Mycobacterium restrictum. Из сказанного можно сделать вывод, что электрон- ая энергия возбуждения не может передаваться от пуриновых и пиримиди- иновых оснований нуклеиновых кислот на ароматические группы белков.

Накопившийся в настоящее время экспериментальный материал позво- яет уже с известной уверенностью утверждать, что в пределах одной елковой молекулы возможна миграция энергии, осуществляющаяся по еханизму индуктивного резонанса от поглощающей свет группы к акцеп- ору энергии. Это, разумеется, не означает, что передача энергии в прин- ипе не может осуществляться каким-либо другим бездиффузионным пу- ем. Особенно заманчива возможность передачи энергии по триплетным уров- ям, которая была доказана для небиологических систем ([10]) и представляет ольшой биологический интерес вследствие высокой реакционной способ- ости соединений, находящихся в триплетном состоянии ([11]).

Пользуюсь возможностью выразить свою глубокую признательность кад. А. Н. Теренину и проф. А. А. Красновскому за постоянные консуль- ации и внимание.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] V. G. Shore, A. B. Pardee, Arch. Biochem. and Biophys., **60**, 100 (1956). Ю. А. Владимиров, С. В. Конев, Биофизика, **2**, 3 (1957). [3] С. В. Конев, ез. докл. на 2 Всесоюзн. конфер. по фотосинтезу, М., 1957. [4] J. Teale, R. Weber, iochem. J., **61**, 203 (1957). [5] Th. Bücher, J. Kasper, Biochem. and Biophys. cta, **1**, 21 (1947). [6] Th. Banister, Arch. Biochem. and Biophys., **49**, 222 (1954). V. G. Shore, A. B. Pardee, Arch. Biochem. and Biophys., **62**, 355 (1956). [8] Ю. А. ладимиров, Тез. докл. на 2 Всесоюзн. конфер. по фотосинтезу, М., 1957. В. Л. Левшин Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, М., 1951. [10] А. Н. еренин, В. Л. Ермолаев, ДАН, **85**, 547 (1952); Trans. Farad. Soc., **52**, 1042 (1956). А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, ., 1947.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

БИОФИЗИК

З. Н. ФАЛЕЕВА

ДИНАМИКА КЛЕТОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИФЕРИЧЕСКОЙ КРОВИ МЫШЕЙ ПРИ ДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭКРАНИРОВАНИЯ КОНЕЧНОСТИ И ЛОКАЛЬНОГО ЕЕ ОБЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком Л. А. Штерн 30 V 1957)

Данные о терапевтическом эффекте инъекций неповрежденного костно мозга облученным животным ([1–4]) указывали на благотворное влияние и тактного мозга при лучевом повреждении животного организма. Об этом с свидетельствовали результаты опытов, в которых при дозах, летальных п общем облучении, в живала часть животны с экранированными 1– конечностями ([5–8]). Н которые авторы отмеч ют даже при локальны воздействиях изменени специфичные для де ствия ионизирующ радиации ([9]).

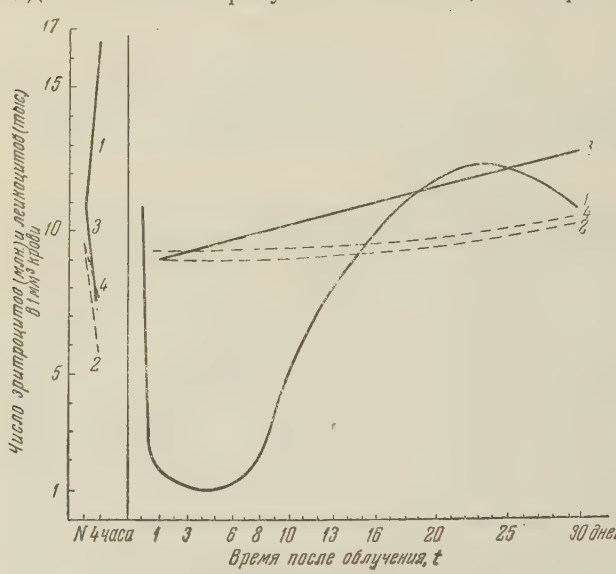


Рис. 1. Количество форменных элементов в 1 мм³ крови в разные сроки после общего облучения дозой 700 r с экранированием одной конечности (*1* и *2*) и после ее локального облучения такой же дозой (*3* и *4*). *1* и *3* — лейкоциты, *2* и *4* — эритроциты

В наших опытах из чались состав и числе ность клеток крови, также жизнеспособнос животных при общ облучении с экраниров нием одной задней к нечности и при ее л кальном облучении. М исследовали, в как мере картина периф ческой крови при л кальном поврежден участков костного моз с одной стороны, и экр нировании их при общем облучении животных — с другой, сходны с та вой при общем облучении.

Объектом исследования служили взрослые белые мыши весом 18—20 Защита от облучения осуществлялась свинцовыми экранами толщиной 3 м Облучение производилось однократно рентгеновскими лучами в дозе 70 при следующих условиях: напряжение 170 кв, ток 10 ма, расстояние 22 с фильтр 0,5 мм Cu + 0,75 мм Al, мощность дозы 51,7—58 r/мин.

Кровь для исследования бралась из сосудов хвоста на протяжении 1 м после облучения. На каждый срок было использовано не менее четырех м шей. Для установления лейкоцитарной формулы приготовлялись маз которые фиксировались метиловым спиртом и окрашивались азур-эозин в модификации Максимова. Для каждого животного просчитывалось 200 к ток и брались средние для четырех животных, исследованных на этот ср

Морфологические изменения в крови подопытных животных прослех

лались на окрашенных мазках и сопоставлялись с изменениями, проявляющимися у тотально облученных животных при дозе 700 г, и с картиной периферической крови у нормальных мышей.

Изучение периферической крови проводилось через 4 часа, 1, 2, 3, 5, 6, 8, 12, 13, 15, 16, 20, 21, 25 и 30 суток после облучения. Эксперименталь-

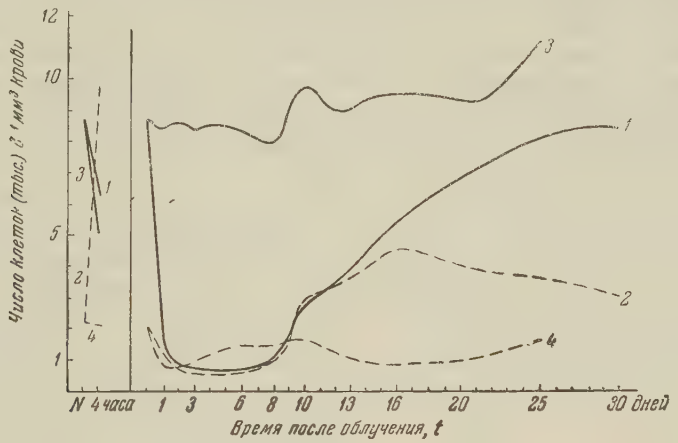


Рис. 2. Изменение состава белой крови в разные сроки после общего облучения 700 г с экранированием одной конечности (*1* и *2*) и после ее локального облучения 700 г (*3* и *4*). *1* и *3* —лимфоциты, *2* и *4* — нейтрофилы

ные данные по изменению числа лейкоцитов и эритроцитов в различные сроки после общего облучения в условиях экранирования одной конечности и по изменению числа эритроцитов при локальном облучении конечностей укладываются на параболе второго порядка ($x = a + bt + ct^2$), полученной по способу наименьших квадратов, а результаты опытов по изменению числа лейкоцитов в условиях локального облучения одной конечности выражаются прямой ($x = a + bt$). Число лейкоцитов в 1 мм³ крови у необлученных животных составляет около 11 тыс., а эритроцитов — около 10 млн.

Из рис. 1 видно, что при экранировании одной задней ноги количество эритроцитов через 4 часа после облучения несколько снижается, а начиная с первых суток, возвращается к исходной величине и держится на уровне, близком к норме.

Количество лейкоцитов возрастает через 4 часа после воздействия лишь на непродолжительное время, и даже через 1 сутки после облучения отмечается его падение, достигающее минимума на 3 сутки. Восстановительные процессы в белой крови прослеживаются начиная с 10 суток, но нормальное количество форменных элементов восстанавливается только к 30 суткам. Из рис. 2 видно, что значительное увеличение количества лейкоцитов происходит исключительно за счет нейтрофилов. Последующее снижение количества белых кровяных клеток обусловлено уменьшением количества обеих клеточных форм. Различия в динамике восстановления количества лимфоцитов и нейтрофилов обнаруживаются уже на 13—16 сутки после облучения. В этот период количество нейтрофилов не только достигает нормы, но даже несколько ее превышает, а количество лимфоцитов лишь обнаруживает тенденцию к нормализации.

Таким образом, сопоставление данных опыта с экранированием одной конечности с результатами общего облучения приводит к заключению, что экранизация участка костного мозга не интенсифицирует заметно восстановления лимфоцитарных клеток, но в то же время существенно ускоряет регенерацию гранулоцитарных форм. Обращает на себя внимание тот факт, что экранирование одной конечности существенно повышает количество лейкоцитов в крови в период лейкопении (табл. 1).

Для решения вопроса о том, сокращается ли период лейкопении при э
ранировании одной конечности, мы сопоставили число лейкоцитов в 1 м
крови на 10 сутки после облучения. В этот период при экранировании к
нечности отмечается явно выраженная тенденция к восстановлению, кот
рая при тотальном облучении намечается значительно позже. Следует по
черкнуть, что более ранняя нормализация картины периферической кро
при экранировании конечности обусловлена в основном более быстры
восстановлением количества нейтрофилов, тогда как восстановление колич
ства лимфоцитов не отличается значительно от такового у тотально облуче
ных животных. Однако для утверждения о вполне достоверном различи
между сравниваемыми сериями на 10 сутки (табл. 2) наших данных нед
статочно.

Таблица 1

Число лейкоцитов в крови (в тысячах в 1 мм³) после облучения дозой 700 r (в период лейкопении — 1—8 сутки)

	n	M	$m(M)$	σ	
Экранирование одной конечности	18	1,325	0,161	0,7211	4,51
Тотальное облучение	40	0,512	0,081	0,516	

Таблица 2

Число лейкоцитов в крови (в тысячах 1 мм³) на 10 сутки после облучения д зой 700 r

	n	M	$m(M)$	
Экранирование одной конечности	4	3,55	1,23	2,
Тотальное облучение	8	0,52	0,203	

Представлялось также существенным выяснить влияние экранирован
одной конечности на темп репарационных процессов. Как видно из табл.
интенсивность нарастания количества лейкоцитов при экранировании одно
конечности была почти такой же, как при общем облучении.

При облучении одной задней конечности (рис. 1) наблюдается некоторы
спад количества лейкоцитов через 4 часа после облучения. В дальнейшем и
количество колеблется в пределах нормы, постепенно приближаясь в кон
месячного срока после облучения к ее верхнему пределу.

Колебание содержания форменных элементов в белой крови происходи
главным образом за счет лимфоцитов (рис. 2). С 12 суток наблюдается ска
кообразное нарастание числа лимфоцитов, и к 25 суткам оно уже значительн
превышает норму. В изменении количества нейтрофилов трудно уловит
определенную направленность.

Что касается эритроцитов, то как при экранировании одной конечност
так и при ее локальном облучении их количество несколько снижается ч
рез 4 часа после воздействия. Однако, начиная с первых суток, оно возвра
щается к уровню, близкому к нормальному.

Кроме изменения количественных соотношений в группе форменны
элементов белой крови под влиянием облучения в них появляется ряд своеоб
разных цитоморфологических признаков деструкции, характерных дл
действия ионизирующей радиации ([10]). Встречаемость патологически
форм, по-видимому, несколько больше при общем облучении с экранирова
нием одной конечности, чем при локальном ее облучении.

В специальных опытах, поставленных для определения выживаемост
мышей, оказалось, что при общем облучении средняя выживаемость соста
ляет 6,6% (4 из 60 мышей) при средней продолжительности жизни поги
бающих животных в 9,7 дней, а при облучении с экранированием одно
конечности 46,6% (28 из 60 мышей) при средней продолжительности жиз
ни погибающих животных в 10,86 дней.

Возвращаясь к материалам об изменениях картины периферическо
крови при локальном облучении различных участков тела животных, сле
дует указать, что наши данные согласуются с результатами опытов Бетц

др. ([11]), которые при облучении задних конечностей кроликов дозой 2000 г становили падение числа лимфоцитов на 50% через 6 час. после воздействия возвращением к исходному уровню че- ез 24 часа. Эти данные совпадают также результатами исследований Мандарт и др. ([12]), выполненных на крысах, при облучении их 550—700 г, и говорят о меньшем падении и более быстром восстановлении количества лейкоцитов в условиях экранирования бедра. Как отмечает Хартвег ([13]), восстановление нормальной картины крови у облученных животных с экранированной конечностью может отставать от регенераторных процессов в костном мозгу. Поэтому о защитной роли экранирования конечности трудно судить по картине периферической крови. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что экранирование одной конечности приводит к некоторому увеличению выживаемости животных, хотя в периферической крови у них развиваются признаки повреждения, типичные для общего облучения.

Таблица 3

Скорость нарастания количества лейкоцитов за одни сутки в период восстановления

Экранирование одной конечности		Общее облучение	
сутки после облучения	прирост лейкоцитов за сутки	сутки после облучения	прирост лейкоцитов за сутки
8—10	1390	—	
10—13	957	—	
13—16	725	12—15	1396
16—20	455	15—21	512
20—24	147		
Среднее	640		806

В то же время экранирование конечности отчасти ослабляет реакцию организма на облучение. Это проявляется в тенденциях уменьшения периода лейкопении и более быстрого по сравнению с общим облучением восстановления числа лейкоцитарных элементов. В период восстановления наблюдается определенное изменение количественных соотношений клеток белой крови: восстановление численности нейтрофилов оказывается ускоренным, тогда как регенерация лимфоцитарных клеток идет приблизительно с такой же скоростью, как у тотально облученных животных.

Локальное облучение одной конечности не приводит к специфическим изменениям в картине периферической крови, что, вероятно, связано с малыми размерами облученного участка костного мозга.

Кроме того при экранировании конечности, как и при общем облучении, обычно появляются в довольно больших количествах деформированные формы. Правда, при локальном облучении отмечается лишь появление поврежденных клеток в количествах значительно меньших, чем при общем облучении и облучении с экранированием конечности.

Пользуясь случаем, выражаю сердечную благодарность проф. М. В. Игнатьеву и А. В. Пугачевой за ценные указания по методике математической обработки результатов опыта.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] J. Van Lancker, C. R. Soc. Biol., **147**, 15, 1513 (1953). [2] L. O. Jacobson, m. J. Roentgenol., **72**, 4, 543 (1954). [3] R. M. May, N. Arpiarian, C. R., **239**, 18, 151 (1954). [4] Э. Я. Граевский, Сессия АН СССР по мирному использованию атомн. нергии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 34. [5] Н. И. Шапиро. Н. И. Нуждин, М. А. олкович, Е. Н. Колодий, Сборн. работ по радиобиол., Изд. АН СССР, 1955, тр. 60. [6] H. S. Kaplan, M. B. Brown, Science, **116**, 3008, 195 (1952). [7] I. F. oufit, J. Nuclear. Energy, **1**, 87 (1954) [8] M. Mandart, G. Lambert, J. Maiin, C. R. Soc. Biol., **146**, 17, 1392 (1942). [9] H. Langendorff, W. Lorenz, Strahntherapie, **88**, 2, 177 (1952). [10] З. Н. Фалеева, ДАН, **111**, № 5, 1007 (1956). H. Betz, J. Lecomte, C. R. Soc. Biol., **144**, 3, 303 (1950). [12] M. Mandart, . Lambert, J. Maisin, C. R. Soc. Biol., **146**, 19, 1645 (1952). [13] H. Hartеg, Strahlentherapie, **95**, 4, 594 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ХИМИЯ

А. М. БРОДСКИЙ, Р. А. КАЛИНЕНКО,
член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ и В. Б. ТИТОВ

КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРЕКИНГА ЭТАНА

В статье описывается исследование суммарной кинетики крекинга этана температурном интервале 800—900°. Изучение крекинга при столь высоких температурах, не проводившееся до сих пор с достаточной для кинетических экспериментов точностью, в строго заданных условиях, представляет значительный теоретический и определенный прикладной интерес (1).

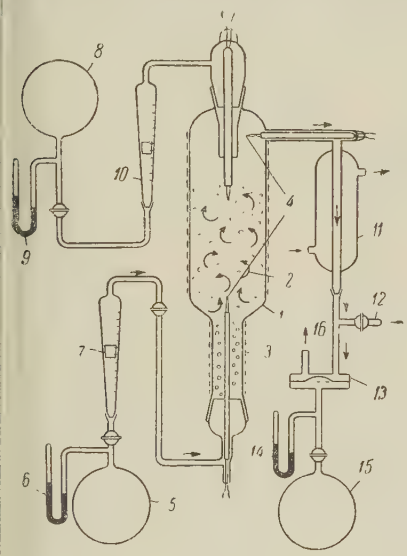


Рис. 1. Схема установки: *1* — кварцевый реактор, *2* — теплоноситель (корунд), *3* —подогреватель, *4* — термопары, *5* — емкость с исходной смесью, *6, 9, 14* — манометры, ротометры, *8* — емкость с углекислотой, *11* - холодильник *12* — линия откачки, *13* — клапан, *15* — емкость для регулирования давления в клапане, *16* — линия к системе для отбора газа

Повышение температуры и соответствующее резкое уменьшение времени реакции до 0,5—0,005 сек. потребовало разработки специальной методики проведения опытов. В частности для достаточно быстрого нагрева крекируемого газа и сохранения постоянства температур по длине зоны реакции был применен интенсивный теплообмен с «кипящим слоем» (2) порошкообразного теплоносителя (корунда)*. Эксперимент распадался на две части: 1) непосредственно крекинг и 2) анализ продуктов. Для анализа была применена разработанная нами хроматографическая методика, описанная в (3). В тех случаях, когда отдельные газы, например изобутан, присутствовали в столь малых количествах, что не регистрировались при хроматографическом анализе, использовался метод радиоактивных индикаторов. С этой целью к исходному этану добавлялись небольшие количества меченного C^{14} метана **. Радиоуглерод входил в состав образующихся при крекинге газов и определялся в соответствующей фракции после адсорбционного разделения продуктов крекинга, к которым добавлялись соответствующие неактивные газы***.

Принципиальная схема взаимного расположения основных элементов

* Заметим, что при рассматриваемых температурах роль поверхностей становится заведомо второстепенной.

** Авторы выражают свою признательность Ю. Б. Крюкову и Л. И. Либерову за предоставление меченого метана.

*** Подробное рассмотрение распределения активностей по продуктам крекинга будет приведено в последующей работе.

экспериментальной установки приведена на рис. 1. В емкости *5* помещ
лась смесь этана с небольшими добавками (порядка 2%) радиоактивно
метана. Указанные газы в пределах точности хроматографического анали
не содержали никаких примесей. Из *5* газ во время опыта направлялся ч
рез подогреватель *3*, температура в котором поддерживалась равной 350
400°, в реактор *1*. Нижняя часть реактора была засыпана частицами к
рунда, диаметр которых варьировался в зависимости от скорости газово
потока от 0,1 до 0,8 мм. Как уже указывалось, во время опытов в реакто
реализовался «кипящий слой» и осуществлялось полное или почти полн
перемешивание реакционной смеси. Это обстоятельство подтверждалс
визуальным наблюдением и сравнением с гидродинамическим критерием о
разования кипящего слоя. Однако главным аргументом, свидетельствующ
о наличии перемешивания в реакторе, является весьма строгое выполнен
для мономолекулярной суммарной реакции крекинга соотношений, пол
ченных в предположении полного или почти полного перемешивания в реа
торной зоне.

Для быстрого охлаждения продуктов крекинга после выхода их из к
пящего слоя в реактор сверху подавалась углекислота с комнатной темп
ратурой в отношении по весу к реакционной смеси от 3 до 12. Температур
в реакторе в кипящем слое и над кипящим слоем после ввода углекисло

Таблица 1

№ опыта	Состав исходного газа, об. %	Приведенное время контакта, t	Давление в реакторе, мм рт. ст.	Температура °С	Увеличение объема α	Состав отходящего газа, об. %				
						C_2H_6	C_2H_4	CH_4	H_2	кок (CO_2
35	98% C_2H_6 +	0,0578	90	765	1,06	86,6	5,4	2,6	5,05	0,35
43	+ 2% CH_4	0,0796	90	773	1,055	88,7	4,4	2,5	4,3	0,1
38		0,140	92	771	1,075	84,3	6,9	2,8	5,4	0,4
41		0,185	88	770	1,13	79,7	8,6	2,5	8,6	0,3
42		0,260	91	770	1,12	76,1	10,3	2,5	10,3	0,4
44		0,415	88	770	1,17	68,7	14,2	3,4	13,3	0,4
46		0,705	91	770	1,23	60	19,5	2,75	16,7	1
48		0,82	89	773	1,36	51	22,4	4,1	21,7	0,8
28	98% C_2H_6+	0,008	130	843	1,04	89	4,5	1,96	4,1	0,4
29	+2% CH_4	0,026	82	838	1,17	69,4	14,3	3,05	13,1	0,2
32		0,0415	92	841	1,25	59,5	18,3	4	17,9	0,3
30		0,0625	92	837	1,27	55,7	21,1	3,9	19,0	0,3
33		0,0735	93	837	1,38	45,2	25,6	4,4	24,1	0,4
31		0,0875	90	834	1,45	45,2	21,2	4,8	28,0	0,7
49	96,5% C_2H_6+	0,0078	89	890	1,19	63,54	18,7	2,2	15,5	0,06
50	+3,5% CH_4	0,0117	101	890	1,23	58,8	20,5	3,2	17,4	0,1
53		0,0156	93	892	1,34	48,6	24,1	3,4	23,7	0,2
52		0,0192	95	894	1,345	47,5	25,1	3,7	23,6	0,15
56	97,5% C_2H_6+ +2,5% CH_4	0,0152	90	897	1,38	50,2	22,5	4,2	22,6	0,5

измерялись платиновыми термопарами, показания которых записывалис
быстродействующим электронным потенциометром с точностью 2÷5
Специальный клапан, конструкция которого описана в ([4]), позволял по
держивать постоянным давление в реакторе (примерно 90 мм рт. ст.). Пе
вые порции продуктов крекинга скачивались (холостой опыт).

Основной состав отходящих газов при трех температурах указа
в табл. 1.

Приведенное время реакции равно $t = \frac{V\varepsilon}{vF}$, где V — объем кипящег

лоя, v — средняя линейная скорость газового потока с учетом температурного расширения, ε — доля свободного объема и F — сечение реактора. Поскольку реакция ведется в условиях полного перемешивания и состав отходящих газов совпадает с составом в реакционной зоне, не изменяющимся по длине этой зоны, для определения конечных концентраций достаточно составить уравнение сохранения. Для этана это уравнение имеет вид

$$[C_2H_6]_0 v_0 F = [C_2H_6] vF + k [C_2H_6] V_\varepsilon, \qquad (1)$$

де k — константа скорости крекинга, $(C_2H_6)_0$ — концентрация этана на ходе и (C_2H_6) — на выходе из реактора. Уравнение (1) можно переписать следующей форме, удобной для графического представления экспериментальных данных:

$$y \equiv \frac{[C_2H_6]_0}{\alpha [C_2H_6]} = 1 + kt. \qquad (2)$$

На рис. 2 отложена зависимость $y(t)$ для трех исследованных температур. еличина k оказалась равной 0,54 при 770°, 7 при 838° и 31 при 890°. ак видно из рис. 2, точность определения k весьма велика, и основная шибка в последующем определении нергии активации связана с указан-

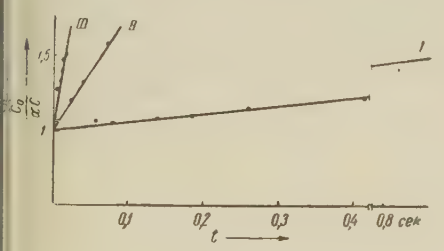


Рис. 2

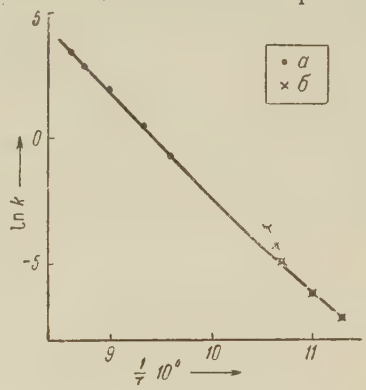


Рис. 3

ис. 2. Зависимость $y = \frac{[C_2H_6]_0}{[C_2H_6]\alpha} = 1 + kt$: I — при $T = 770°$, $k = 0{,}54$ сек$^{-1}$; II — при $T = 838°$, $k = 7$ сек$^{-1}$; III — при $T = 890°$, $k = 31$ сек$^{-1}$

Рис. 3. Зависимость $\ln k$ от $\frac{1}{T}$: $а$ — экспериментальные данные, $б$ — литературные данные

ой выше погрешностью в определении температуры. На рис. 3 отложена висимость $\ln k$ от $\frac{1}{T}$. Как видно из рис. 3, величина

$$E = -\frac{d \ln k}{d\, 1/T}$$

остается с ростом T постоянной и растет от значения 68 ккал, полученно в экспериментах при более низких температурах, до 82,0 $\pm$ 3 ккал. Это, одной стороны, указывает на изменение механизма реакции, в которой, евидно, уменьшается доля цепных процессов ([5]); с другой стороны, полуенная величина близка к значению энергии разрыва С—С-связи в этане, меренной в ([6]). Следует отметить, что, как видно из рис. 2, до весьма высоких степеней превращения не проявляется известный эффект самоторможения. Это обстоятельство можно истолковать как свидетельство связи самоторможения при более низких температурах с влиянием стенок. В литературе неоднократно указывалось на образование при крекинге этана высших

углеводородов, в особенности C^4. Однако их природа не была полностью яснена ([7]). С помощью упомянутого метода радиоактивных индикато удалось установить, что в продуктах крекинга присутствуют в количест порядка десятых процента дивинил, бутилены и лишь следы изобута а также пропилен и пропан.

В заключение авторы выражают свою признательность В. В. Воев скому за обсуждение работы и сделанные им ценные замечания.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
25 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

К. П. Лавровский, А. М. Бродский, ДАН, **72**, № 4, 745 (1950); Докл 4 Междунар. нефтяном конгрессе в Риме, Тр. конгресса, 1956; Хим. наука и промышл., (1957). [2] К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, Хим. и технол. топлива, № 27 (1956). [3] А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровск Хим. и технол. топлива, № 8, 18 (1956); Сборн. Применение меченых атомов в катал Изд. АН СССР, 1957. [4] Ю. Б. Шарвин, Зав лаб., № 10, 1261 (1955). [5] C. N. H shelwood et al., Disc. Farad. Soc., № 10 (1951); Proc. Roy. Soc., A **229**, № 1117, (1955). [6] F. O. Rice, M. D. Dooley, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4245 (1933). [7] M. Travers, Trans. Farad. Soc., **33**, 751 (1937).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

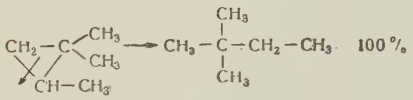
ХИМИЯ

М. Ю. ЛУКИНА, С. В. ЗОТОВА и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

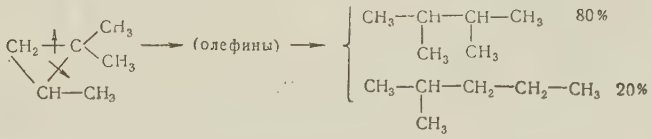
ГИДРИРОВАНИЕ ЭТИЛЦИКЛОБУТАНА И 1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИРОВАННОГО УГЛЯ

В присутствии платинированного угля циклопентановые ([1]), циклобутановые ([2,3]) и циклопропановые ([2,4]) углеводороды способны в сравнительно мягких условиях присоединять водород с расщеплением цикла (гидрогенолиз). Алкилциклопропаны, кроме этой общей для всех низших циклопарафинов реакции, способны претерпевать еще одну реакцию гидрирования с размыканием цикла. Эта реакция идет через промежуточную изомеризацию алкилциклопропанов в олефины, которые затем гидрируются до парафинов ([5]). Как видно из приводимой схемы, конечные продукты двух реакций различны.

Гидрогенолиз:



Изомеризация с последующим гидрированием:



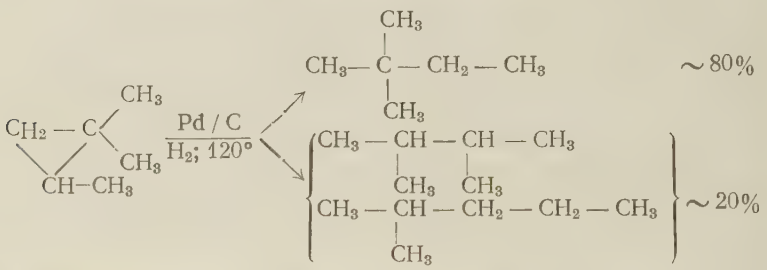
Несмотря на то, что активированный уголь является активным изомеризующим агентом для алкилциклопропанов ([5]), гидрирование в присутствии платинированного активированного угля идет лишь в направлении гидрогенолиза. Это можно объяснить тем, что вследствие особой активности платины как катализатора гидрогенолиза скорость этой реакции значительно превышает скорость изомеризации, в результате чего последняя не имеет места.

Ранее Казанским и сотрудниками было найдено, что в противоположность платинированному углю, палладированный уголь не способен катализировать гидрогенолиз циклопентана ([6]) и его гомологов ([7]). Данных по гидрогенолизу алкилциклобутанов в присутствии палладиевых катализаторов не имеется. Циклопропан, согласно работе Бонда и Шеридана ([8]), способен присоединять водород в присутствии палладия, нанесенного на землю, однако при температурах более высоких, чем в случае подобного ему платинового катализатора. В настоящей работе мы изучили гидрогенолиз этилциклобутана и 1,1,2-триметилциклопропана в присутствии одного

и того же образца палладированного угля. Эти данные легко сравнимы гидрогенолизом в присутствии платинированного угля, изученным примере тех же углеводородов ([3], [4]). Следует отметить, что на употребл мом нами образце палладированного угля гидрогенолиз циклопентана ш лишь в самой незначительной степени (~3%) при температурах выше 30

Опыты показали, что этилциклобутан в присутствии этого катализато претерпевал гидрогенолиз, но для этого требовалась несколько более в сокая температура, чем в случае платинированного угля. При этом так разрывались обе возможные связи четырехчленного цикла, однако в сколько большем количестве получался разветвленный изомер (около 60

Более существенные отличия от платинированного угля наблюдали в случае 1,1,2-триметилциклопропана. Было найдено, что при темпе турах 100 и 120° в присутствии палладированного угля шли обе возможн реакции гидрирования алкилциклопропанов— и гидрогенолиз, и изомери ция с последующим гидрированием,— вследствие чего катализат содерж все три возможных продукта разрыва трехчленного цикла:



При повышении температуры реакции до 220° побочная реакция шла в бо шей степени, и смесь 2,3-диметилбутана и 2-метилпентана составляла у 40% общей смеси.

Полученные результаты показывают, что палладированный уголь является столь специфическим катализатором гидрогенолиза низших ц лопарафинов, как платинированный уголь. Только в отношении алкилц лобутана результаты реакций гидрирования в присутствии этих двух ка

Таблица 1

Углеводород	Т. кип., °С (760 мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Циклопентан	49,4	1,4062	0,7453
н-пентан	36,0	1,35745	0,62619
Этилциклобутан	70,4	1,4021	0,7270
н-гексан	68,740	1,37486	0,65937
3-метилпентан	63,282	1,37652	0,66431
1,1,2-триметилцикло-пропан	52,6	1,3862	0,6948
2-метилпентан	60,271	1,37145	0,65315
2,3-диметилбутан	57,988	1,37495	0,66164
2,2-диметилбутан	49,741	1,36876	0,64916

лизаторов близки. В случае алкилциклопропана меньшая активность п ладия как гидрогенолизующего агента приводит к тому, что скорость ре ции гидрогенолиза конкурирует со скоростью реакции изомеризации килциклопропана в углеводород с открытой цепью, идущей за счет носител активированного угля, вследствие чего обе реакции имеют место при т пературах 100—200°.

Экспериментальная часть

Углеводороды: этилциклобутан, 1,1,2-триметилциклопропан и циклопентан получены по ранее описанным методикам ([3], [4], [9]). Константы этих углеводородов, а также константы парафиновых углеводородов ([11]), которые могут образоваться при их гидрировании, даны в табл. 1.

Катализатор — палладированный уголь (20% Pd) приготовлен по Зелинскому ([10]).

Гидрирование проводилось по ранее описанной методике ([2]). Во всех случаях углеводороды пропускались в смеси с водородом через предварительно восстановленный катализатор с объемной скоростью 0,2 час$^{-1}$. При разгонке катализатов употреблялась колонка с медной насадкой эффективностью 25 т.т., к концу разгонки в перегонную колбу приливалось 10 мл *н*-гептана в качестве вытеснителя.

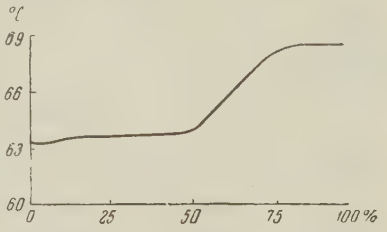


Рис. 1

I. Циклопентан. В опытах по гидрированию циклопентана при температурах 310 и 320° был собран катализат со следующими константами: n_D^{20} 1,4050; d_4^{20} 0,7430. Судя по удельным объемам катализатов, он содержит около 3% *н*-пентана.

II. Этилциклобутан. Гидрирование этилциклобутана при температурах 260, 270 и 280° давало катализаты с показателями преломления в пределах от 1,3800 до 1,3775. Повышение температуры реакции до 290° дало катализат с n_D^{20} 1,3770. Повторное пропускание катализата через палладированный уголь при 290° позволило получить 12,8 г (18 мл) катализата с n_D^{20} 1,3764 и d_4^{20} 0,6634. Результаты разгонки катализата приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

№ фракций	Т. кип., °С (760 мм рт. ст.)	Количество, мл	n_D^{20}	d_4^{20}
I	63,1—63,6	5,0	1,3762	0,6641
II	63,6—64,6	3,0	1,3760	0,6643
III	64,6—68,0	4,0	1,3758	0,6624
IV	68,2—69,2	4,5	1,3762	0,6628
V	69,2—85,2	0,5	—	—
Потери		1,0		

Из сравнения данных табл. 1 и 2, фракции I и II представляют собой 3-метилпентан, фракция IV — *н*-гексан, константы которого несколько завышены из-за примеси этилциклобутана, фракция III — переходная. Судя по кривой разгонки, 3-метилпентан составляет примерно 60% смеси.

Таблица 3

№ фракции	Т. кип., °С (760 мм рт. ст.)	Количество, мл	n_D^{20}	d_4^{20}
I	50,0	6,0	1,3690	0,6492
II	50,0	4,0	1,3690	0,6495
III	50,0—57,0	4,5	1,3710	0,6539
IV	57,0—61,2	1,5	1,3748	0,6595
Потери		1,5		

Таблица 4

№ фракции	Т. кип., °С (760 мм рт. ст.)	Количество, мл	n_D^{20}	d_4^{20}
I	49,3—50,1	5,5	1,3688	0,6490
II	50,1	7,0	1,3688	0,6492
III	50,1—57,4	4,0	1,3708	0,6535
IV	57,4—58,4	2,5	1,3743	0,6609
V	58,5—59,5	2,5	1,3745	0,6608
Потери		1,5		

III. 1,1,2-триметилциклопропан. При гидрировании 1,1,2-триметилциклопропана при температурах от 60 до 220° показатель

преломления катализата изменялся незначительно и был в пределах 1,3698 до 1,3710. 17,5 мл катализата, собранного при 120°, имели n_D^{20} 1,3710 d_4^{20} 0,6510. Результаты разгонки катализата приведены в табл. 3 и на рис. 2 (кривая *а*).

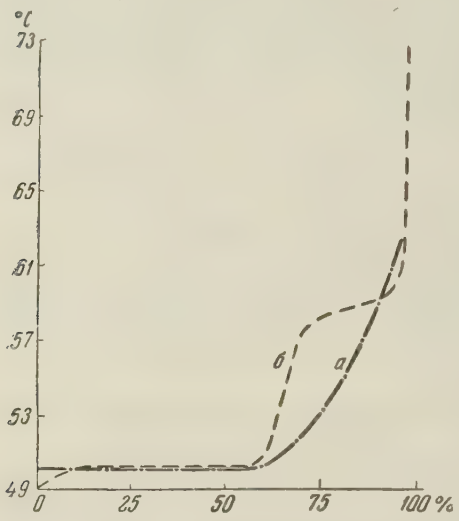


Рис. 2

Из сравнения данных табл. 1 и 3 можно заключить, что фракции I и II представляют собой 2,2-диметилбутан, а фракции III и IV — смесь 2,2-диметилбутана с 2,3-диметилбутаном и 2-метилпентаном. Судя по кривой разгонки, 2,2-диметилбутан представляет собой приблизительно 70—80% общей смеси.

Катализат гидрирования, собранный при 220° (23 мл), имел n_D^{20} 1,3708 и d_4^{20} 0,6520. Результаты разгонки его приведены в табл. 4 и на рис. 2 (кривая *б*). Сравнение данных табл. 1 и 4 показывает, что фракции I и II представляют собой 2,2-диметилбутан, фракции IV и V — смесь 2,3-диметилбутана с 2-метилпентаном, а фракция III — переходная. Судя по кривой разгонки в этом случае содержание 2,2-диметилбутана в катализате составляет примерно 60%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Казанский, Усп. хим., **17**, 641 (1948). [2] М. Ю. Лукина, В. А. Овдова, Б. А. Казанский, ДАН, **97**, 683 (1954). [3] Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, **74**, 263 (1950). [4] Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, В. А. Овдова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 878. [5] М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. Казанский, ДАН, **114**, № 4, 722 (1957). [6] Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, ДАН, **62**, 83 (1948). [7] Б. А. Казанский, Х. И. Арешидзе, Сообщ. АН ГрузССР, **3**, № 9, 885 (1942). [8] G. C. Bond, J. Sheridan, Trans. Farad. Soc., **48**, 713 (1952). [9] Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 2. [10] Н. Д. Зелинский, Избр. тр., **2**, 1941. [11] F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

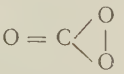
ХИМИЯ

Р. Б. ТАГИРОВ и И. П. ШЕВЧУК

О СУЩЕСТВОВАНИИ ВЫСШЕГО ОКИСЛА CO_3

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 V 1957)

Результаты исследования процента выгорания смеси CO и O_2 от содержания паров воды приводят к выводу (1), что в сухих смесях скорость реакции должна равняться нулю. Однако Льюис и Эльбе (2) считают возможным протекание реакции между CO и O_2 без присутствия паров воды; окисление в этом случае сопровождается участием гипотетического высшего окисла CO_3. Предполагается, что структура этого окисла имеет вид:



Из экспериментальных данных известно, что полосы в инфракрасных спектрах поглощения CO_2, C_3O_2, HCOOH и т. д., соответствующие валентным колебаниям C=O, очень интенсивны (3), и по этим полосам могут быть

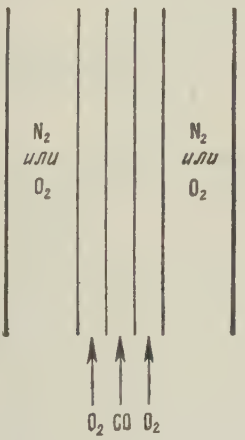


Рис. 1. Схема горелки

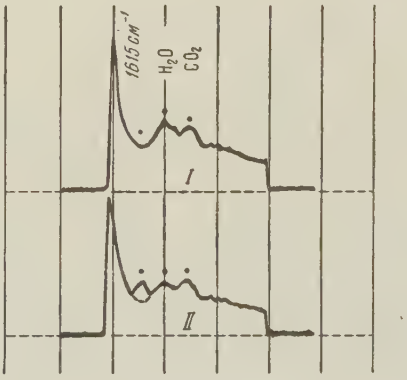


Рис. 2. Участок спектра пламени CO с полосой $\nu = 1615$ см$^{-1}$: *I* — 10 мм от горелки; *II* — 1,5 мм от горелки

обнаружены весьма малые концентрации примесей указанных газов. Следовательно, высший окисел CO_3, если он реально существует, должен быть обнаружен по инфракрасному излучению диффузионного пламени CO в O_2. Возможное значение частоты, соответствующей колебаниям связи C=O, может быть грубо оценено из условия равенства силовых постоянных для этой связи в молекулах CO_3 и HCOOH и составляет приблизительно 1660 см$^{-1}$.

С целью обнаружения высшего окисла CO_3 мы использовали инфракрасный спектрометр ИКС-11. Для увеличения интенсивности излучения, падающего на входную щель, позади пламени было поставлено сферическое зеркало на расстоянии радиуса кривизны. Окись углерода получали действием

муравьиной кислоты на серную кислоту при нагревании последней, пром
вали раствором NaOH и собирали над водой в газометре из оцинкованн
или неоцинкованной жести. Газ перед сжиганием подвергался тщательн
осушке путем пропускания через специальные осушители с P_2O_5. В качест
окислителя использовали технический кислород. В тех случаях, когда тр
бовалась изоляция пламени от атмосферной влаги, горелка обдувалась ос
шенным азотом, а для изоляции пламени от азота и влаги — кислородо
Кислород и азот также пропускались через специальные осушители с P_2O
Вид горелки схематически показан на рис. 1.

Измерение частот производилось графическим методом высокой тс
ности (4).

Мы здесь не приводим полного описания эмиссионного спектра дифф
зионного пламени CO в O_2, а ограничимся лишь указанием на то, что в и
тервале частот от 6000 до 400 $см^{-1}$ он содержит до 100 линий и полос, об
словленных излучением CO, OH, CO_2, HO_2 и H_2O. В спектре пламени, ког
CO, O_2 и N_2 подвергались тщательной осушке, появляются лишь полосы
линии CO и CO_2. Если же на щели спектрометра направить изображен

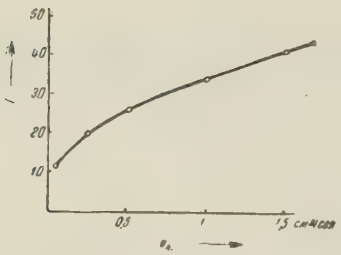


Рис. 3

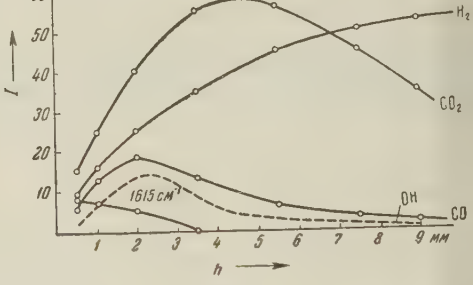


Рис. 4

Рис. 3. График зависимости интенсивности полосы ν=1615 $см^{-1}$ от содержания O_2 в сме
$O_2 + N_2$

Рис. 2. График зависимости интенсивности полос в спектре от высоты. Интенсивность л
нии OH оценена на глаз

основания пламени (не выше 3,5 мм от горелки при полной высоте видимо
конуса 15—17 мм), в спектре появляется полоса с частотой максимума к
тенсивности при $\nu = 1615$ $см^{-1}$, которая не обусловлена излучением пе
численных выше частиц (рис. 2). Сначала мы были склонны отождестви
эту полосу с полосой NO_2 (в поглощении $\nu = 1621$ $см^{-1}$). Однако если пла
изолировать от доступа атмосферного азота обдуванием осушенным к
лородом, то эта полоса не только не пропадает, но даже становится в
сколько раз интенсивнее. Возрастание интенсивности наблюдается так
в том случае, если менять концентрацию кислорода в окисляющей сме
из O_2 и N_2. Кривая зависимости «интенсивность излучения в условных е
ницах — количество кислорода в определенном объеме окисляющей сме
приведена на рис. 3. При этих опытах легко было заметить по запаху прис
ствие озона в продуктах сгорания. Далее исследовалась зависимо
интенсивности полосы $\nu = 1615$ $см^{-1}$ от влажности CO. Эксперименты
казали что повышением влажности CO не приводит к заметному изменен
интенсивности указанной полосы. Поэтому дальнейшие исследования бы
продолжены без осушки применяемых газов. В частности, была изуч
зависимость интенсивности полос OH, CO, CO_2, H_2O и $\nu = 1615$ $см^{-1}$ в р
личных участках пламени по высоте. Из полученных кривых видно (рис.
что полоса $\nu = 1615$ $см^{-1}$ имеет максимальную интенсивность у самого

вания пламени, с ростом высоты ее интенсивность падает очень быстро, на высоте 3,5 мм она уже равна нулю.

Максимумы интенсивности полос CO и OH сдвинуты несколько вверх, еще ыше максимум интенсивности полос CO_2, и, наконец, на середине высоты ви-имого конуса пламени достигают максимума интенсивности полос H_2O.

На основании анализа полученных экспериментальных данных мы при-ли к выводу, что носителем полосы $\nu = 1615$ см$^{-1}$ является высший окисел O_3. В спектре, по-видимому, наиболее отчетливо появляется лишь Q-ветвь полосы, а P- и R-ветви накладываются на полосы CO_2 и H_2O, и наблю-ение их затруднено. Если это так, то коротковолновая граница дает частоту = 1655 см$^{-1}$, что весьма близко к приведенной нами выше рассчитанной астоте 1660 см$^{-1}$. Наш вывод подтверждается еще тем, что Найп и Гардон [5]) также указывают на возможность существования CO_3 на основе изучения лектронного излучения пламени CO и O_2. Однако остается неясным от-утствие влияния на интенсивность полосы наличия в зоне горения паров оды.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
28 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реак-ций, Изд. АН СССР, 1944. [2] Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИЛ, 1948. [3] Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных олекул, ИЛ, 1949. [4] Р. Б. Тагиров, Зав. лаб., № 7, 846 (1954). [5] R. H. Knipe, A. S. Gardon, J. Chem. Phys., **23**, 2097 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ХИМИ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ и Д. Е. ИЛЬИНА

ГЛУБОКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА ДВИЖУЩЕМСЯ КОНТАКТЕ

В последнее время проявляется все возрастающий интерес к продукта глубокого хлорирования углеводородов, в частности алканов. Это объя няется, помимо чисто теоретического интереса, широким использование полихлорзамещенных в качестве полупродуктов при получении ядохим катов, синтетических волокон и других продуктов органического синтеза

Как известно, реакция хлорирования алканов сопровождается значи тельным тепловыделением, осложняющим процесс и в ряде случаев приводя щим к практической невозможности синтеза желаемого хлорида в промыш ленных условиях.

С точки зрения отвода реакционного тепла и создания условий, обеспе чивающих глубокое хлорирование алканов, заслуживает поэтому внимани возможность проведения реакции хлорирования на движущемся химическ инертном теплоносителе по аналогии с процессами, нашедшими себе ши рокое применение в нефтепереработке.

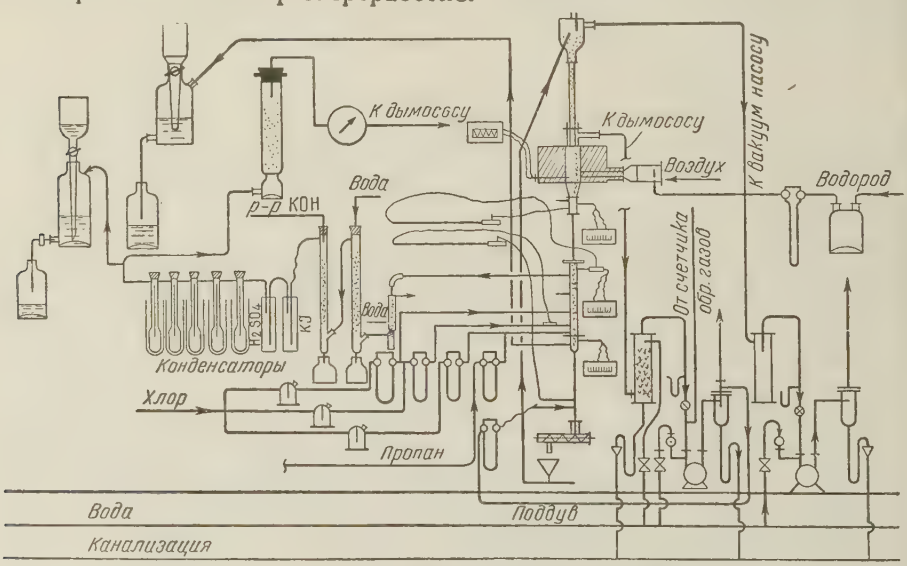


Рис. 1. Схема модельной установки

Благодаря непосредственному контакту реагентов с движущимся теп лоносителем сравнительно легко обеспечивается необходимое условие отвод тепла реакции при сохранении температурного режима процесса.

В периодической и патентной литературе предлагается проведение реак ции хлорирования метана в кипящем слое катализатора и теплоносител ([1–3]). Однако опубликовано экспериментальных работ не было.

Экспериментальная часть

Опыты по хлорированию пропана проводились на модельной установке движущимся теплоносителем (муллитом)*. Схема установки и движения плоносителя показана на рис. 1.

Теплоноситель под влиянием силы тяжести из сепаратора через регератор и реактор движется скоростью, определяемой оизводительностью питаля-шнека, из шнека теплоситель поступает в воронку евмотранспорта, а затем ова в сепаратор. Таким обраом, осуществляется замкнуй цикл движения теплоносителя. Регенерация теплоносителя путем выжигания отадывающегося на нем в процессе реакции углерода осуествлялась поступающими регенератор топочными гами. В качестве топлива исользовался водород.

Рис. 2. Зависимость состава продуктов хлорирования пропана на движущемся теплоносителе от соотношения реагентов: *1* — монохлорпропаны, *2* — дихлорпропаны, *3* — трихлор пропаны, *4* — полихлорпропаны

Пневмотранспорт и топка построены по всасывающему принципу, более обному по сравнению с нагнетателем, для осуществления химических проссов вообще, и, в частности, для процессов, связанных с применением таих реагентов, как хлор, так как при такой системе пневмотранспорта исключается возможность утечки газа из системы.

Теплоносителем служил муллит (плавленый камень) с диаметром гранул —5 мм. Реактор был изготовлен из бетона на основе высокоглиноземистой уки и крошки, кремнефтористого натрия и жидкого стекла; регенератор — огнеупорного кирпича с конусом из углеродистой стали. Все остальные асти из нержавеющей стали.

Температура теплоносителя замерялась термопарами, установленными регенераторе, на выходе теплоносителя из регенератора, на входе теплоосителя в реактор и на выходе его из реактора.

Реагенты — пропан и хлор — подавались в нижнюю часть реактора, ывод продуктов производился из верхней части реактора. Хлор подавался две или три ступени. Продукты реакции отсасывались из реактора через ариковый холодильник, в котором конденсировалась более высококипящая асть продукта, затем проходили колонку, орошаемую водой, для отмывки пористого водорода и колонку, орошаемую 20% раствором едкого кали ля поглощения свободного хлора. Продукты реакции, отмытые от хлористого водорода и хлора, через дрексели с раствором йодистого калия и серой кислоты поступали на конденсацию в ловушки, охлаждаемые смесью ухого льда и ацетона.

Несконденсировавшиеся газы (непрореагировавший пропан, инертные азы и др.) отсасывались вакуум-насосом, а часть газа отбиралась в газоетр для анализа. Регулирование гидравлического режима реактора осуществлялось путем поддува в нижнюю часть реактора дымовых газов. Отор продукта реакции из реактора регулировался по показаниям дифманоетров.

Исходный пропан имел такой же состав, как при термическом и катаитическом хлорировании его в лабораторных условиях: C_3H_8 95,3 вес. %,

---

* Установка была любезно предоставлена нам Я. П. Чопоровым, который впервые спешно проводил на ней глубокое хлорирование метана. Пользуемся случаем выразить му глубокую благодарность.

C_2H_6 4,2 вес. %, C_4H_{10} 0,5 вес. %. В опытах №№ 101—104 (см. табл. 1) испол
зовался жидкий хлор, а в остальных опытах электролитический газообразн
хлор. Опыты проводили
при температуре 360—3
и объемной скорости 6
180 час$^{-1}$. Изучалось вли
ние соотношения пропа
к хлору и объемной ск
рости на выход и сост
продуктов реакции. Р
зультаты проведенн
опытов помещены в табл
и на рис. 2—3.

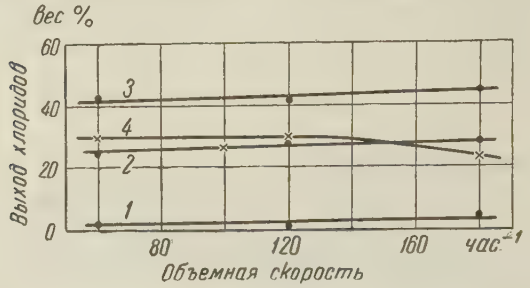


Рис. 3. Влияние объемной скорости на состав продуктов хлорирования пропана на движущемся теплоносителе. Обозначения, как на рис. 2

Как видно из табл.
изменение отношения хл
ра к пропану от 1,
до 2,1 приводит к незначительному понижению выхода ди- и трихлорпр
панов и увеличению выходов полихлорпропанов. Дальнейшее увеличен
отношения хлора к пропану до 2,38 (опыты №№ 109, 110) при относитель
высоких объемных скоростях приводит к увеличению выхода ди- и трихло
производных до 80—81% против 68—73% для отношения хлора к пропан
равному 2,1. Количество образующихся монохлорпропанов незначительн

Таблица

Результаты опытов глубокого хлорирования пропана на модельной установке с д
жущимся контактом

№ опыта	Температура, °С	Продолжительность опыта, мин.	Подано в реактор		Молярное отношение $\frac{Cl_2}{C_3H_8}$	Объемн. скорость, час$^{-1}$	Состав продукта в вес. % (по данным разгонки)			
			хлора, н.л.	пропана, н.л.			моно-хлориды	дихлориды	трихлориды	высш хлорза щенн
101	395	43	31,8	14,8	2,15 : 1	42	7,3	39,5	53,2	
102	360	60	44,8	21,4	2,1 : 1	60	2,0	25,3	43,1	29,6
103	365	90	67,1	34,5	1,95 : 1	92	3,4	32,1	42,8	21,7
104	371	90	134,4	63,4	2,12 : 1	180	4,1	27,6	45,1	23,2
105*	371	26	38,7	21,4	1,8 : 1	55	1,1	25,7	47,8	25,4
106	381	60	89,6	42,5	2,11 : 1	120	1,0	27,6	41,1	30,3
107	368	90	100,8	64,0	1,58 : 1	150	2,5	28,5	46,8	22,2
109	370	39	87,2	36,7	2,38 : 1	113	3,4	31,6	48,0	17,0
110	373	60	134,4	56,8	2,37 : 1	174	2,4	31,1	50,1	16,4

* В опытах №№ 105—110 хлор подается непосредственно после эликтролиза
ного раствора поваренной соли.

(1—4%) и остается почти постоянным при изменении отношения хл
к пропану от 1,58 до 2,38.

Изменение объемной скорости от 60 до 180 час$^{-1}$ при отношении хл
к пропану равном ~2,1 : 1 мало сказывается на составе продукта. Повы
ние объемной скорости приводит к незначительному увеличению вых
ди- и трихлорпроизводных пропана за счет уменьшения выхода полихл
пропанов (см. рис. 3).

Замена поддува вместо азота дымовыми газами с содержанием кислор
14—16% и жидкого хлора электролитическим не оказала ощутимого вл
ния на состав хлорпроизводных, т. е. кислород в данных условиях не п
пятствовал проведению реакции хлорирования.

Подача хлора в три ступени вместо двух приводит к уменьшению пи

иза и выхода полихлорпропанов. В исследуемых пределах отношения хлора пропану не наблюдалось проскока свободного хлора.

Опыты на модельной установке с движущимся контактом-теплоносителем оказали, что выход дихлорида не превышает 25—30%. С увеличением отношения хлора к пропану наблюдалось повышение отношения хлора, содержавшегося в хлористом водороде, хлору в продукте, что указывает на величение степени пиролиза. Полученные продукты были разогнаны на ректификационной колонке со стеклянной насадкой, эквивалентной по огоноразделительной способности т.т. на отдельные фракции. Характеристика фракций дана в табл. 2.

Таблица 2

Фракция	d_4^{20}	n_D^{20}	Cl, %	Мол. вес
Монохлорпропаны	1,0601	1,4200	—	81,3
Дихлорпропаны	1,2807	1,4560	65,4	116,2
Трихлорпропаны	1,4095	1,4846	73,2	150,5
Высшие хлориды	1,5480	—	—	211,6

В результате разгонки отдельных ракций выделены 1,1-, 1,2-, 1,3- 2,2-дихлорпропаны, 1,1,2- и 1,2,3- рихлорпропаны, 1,1,1,2- и 1,1,2,2- етрахлорпропаны и определены их физико-химические показатели. Высие хлориды не исследовались.

Результаты проведенных опытов по глубокому хлорированию пропана а движущемся слое теплоносителя показали, что этот процесс может иметь начение для более глубокого хлорирования пропана и использования продуктов реакции для деструктивного хлорирования с целью получения четыреххлористого углерода и тетрахлорэтилена. Движущийся теплоноситель и ступенчатый ввод хлора являются, очевидно, решающими факторами, беспечивающими нормальное протекание реакции при таком глубоком хлорировании пропана.

Поступило
20 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Gorin, C. M. Fontana, Ind. and Eng. Chem., **40**, № 11, 2128, 2135 (1948). H. P. Meissner, E. F. Thode, Ind. and Eng. Chem., **43**, № 1, 129 (1951). [3] P. R. ohneson, Ам. пат. 2 585 469 (1948).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ХИМИ

Е. А. ШОТТ-ЛЬВОВА, член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН, И. И. ЛЕВКОЕ
и З. П. СЫТНИК

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ НЕКОТОРЫХ МЕРОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ, ПРОИЗВОДНЫХ РОДАНИНА

Дипольные моменты мероцианиновых красителей мало изучены [1–
Кушнер и Смайс [1] лишь показали, что дипольные моменты мероци
нинов сильно возрастают при резком увеличении электронодонорного
соответственно электроноакцепторного характера входящих в состав кр
сителей азотистого и кетометиленового остатков.

Нами измерены гетеродинным методом в бензоле при 25° дипольны
моменты диметинмероцианинов — производных 3-этилроданина, содержа
щих различные азотистые гетероциклические остатки. В связи с малой ра
творимостью N-этилатов некоторых мероцианинов, исследовались соотве
ствующие N-*н*-бутильные производные, причем на красителе с остатко
бензоксазола было показано, что замена этильной группы на *н*-бутильну
не влияет существенно на величину дипольного момента. Кроме дипольны
моментов красителей 1—10 измерены также дипольные моменты 3-эти
роданина (12), 1-этил-3,3-диметил-2-метилениндолина (13) и мономети
оксанинбетаина (11).

Мероцианины получались известными методами [4, 7], а бетаин мон
метиноксанина (11) — путем гидролиза четвертичной соли, образующей
при действии диметилсульфата на монометиноксанин производное 3-эти
роданина.

Красители очищались хроматографированием на окиси алюминия
последующей кристаллизацией из этилового спирта, а затем из бензола
высушивались в вакууме при 80°. Соединения 12 и 13 перед исследовани
перегонялись в вакууме.

Результаты измерений приведены в табл. 1, где последовательно да
нумерация, формулы, пределы концентраций в молярных долях, поляр
зации: $P_{общ}$, $P_{эл}$, $P_{ориент.}$, $P_{эл}$ рассчитывалась по связям.

Приведенные данные показывают, что дипольные моменты соединений
и 13, входящих в состав красителя 1, невелики (1,75 и 1,13 *д*).

Дипольные моменты свободных гетероциклических оснований (ти
зол 1,64 [5]), бензтиазол 1,45 [5]), бензоксазол 1,47 [6] также оче
невелики.

Таким образом, каждый из остатков вносит в момент от 1 до 2*д*, в
время как моменты молекул мероцианинов колеблются от 6,3 до 9,9 *д*. З
наблюдение является яркой иллюстрацией сопряжения азота гетерооста
ков с карбонильным кислородом этилроданина. Сопоставление велич
дипольных моментов и гипсохромных смещений максимума поглощен
красителей по сравнению с вычисленными значениями [4, 7, 8] показыва
что между этими величинами имеется определенное соответствие. Вме
с тем, учитывая относительную основность остатков индоленина, бен
мидазола или пиридина [4, 7], можно было ожидать больших велич

Таблица 1

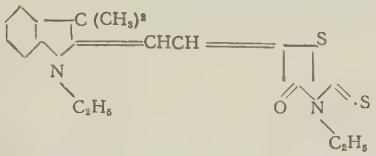
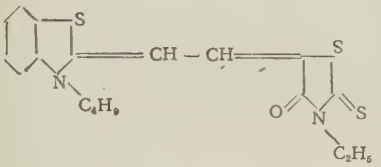
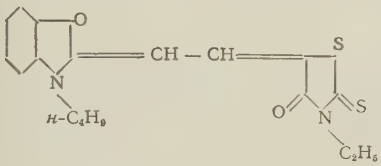
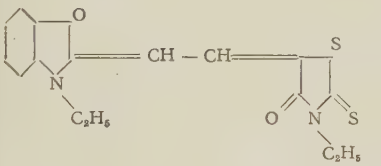
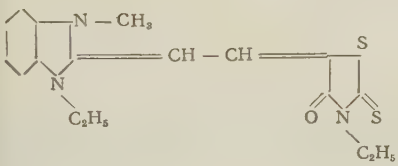
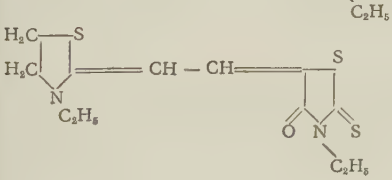
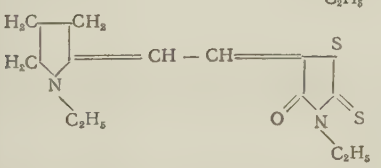
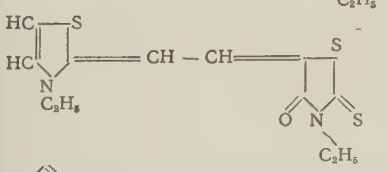
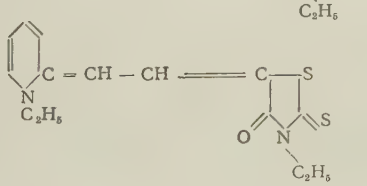
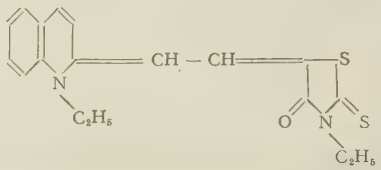
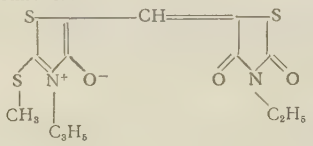
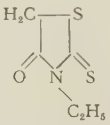
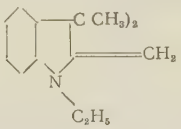
Формула	f	$P_{общ}$	$P_{эл}$	$P_{ор}$	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$
	0,000744 0,00109	921,96	104,24	817,72	6,27
	0,000565 0,000839	1334,77	107,54	1227,23	7,68
	0,00065 0,00109	1506,84	101,21	1405,63	8,22
	0,00097 0,00115	1551,31	91,95	1459,36	8,37
	0,000056 0,000059	2139,75	98,2	2041,55	9,9
	0,00166 0,00173	1639,47	83,30	1556,12	8,6
	0,00078 0,00146	1585,97	79,98	1505,99	8,51
	0,00022 0,00047	1835,26	82,8	1752,46	9,18
	0,00058 0·00101	1825,81	83,77	1742	9,15

Таблица 1 (продолжение

№№ п. п.	Формула	f	$P_{общ}$	$P_{эл}$	$P_{ор}$	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$
10		0,000338 0,000425	1380,99	98,4	1282,59	7,85
11	Монометиноксанин-бетаин 	0,00079 0,00019	1133,97	83,17	1050,8	7,11
12	3-этилроданин 	0,00425 0,01214	105,79	42,19	63,60	1,75
13	1-этил-3,3-диметил-2-метилениндолин 	0,0137	86,46	60,02	26,44	1,13

дипольных моментов у красителей — производных двух последних осн
ваний.

Эти отклонения, очевидно, связаны с направлением векторов момент
гетероостатков, величины и направления которых не могут быть пока дос
точно точно рассчитаны.

Падение величины моментов красителей при замене остатка тиазола
или пиридина (9) соответственно на бензтиазольный (2) или хинолинов
остаток (10), объясняется дополнительным сопряжением атома азота с бе
зольным кольцом, в результате которого появляется момент, направленн
в противоположную сторону.

Момент красителя 7 дает общую меру полярности, обусловленную
пряжением атома азота с 3-этилроданином через полиметиновую цепь.

Сопоставление моментов красителей 6 и 7 показывает небольшую ро
атома серы гетероостатка в сопряжении.

Однако близость величин моментов этих красителей может быть вызва
и другими причинами. Моменты красителей с остатками бензтиазола (2)
бензоксазола (3) существенно различаются между собой, в то время к
моменты соответствующих исходных оснований практически совпада
(1,45 и 1,47 ∂).

Интересно, что эти красители соответственно различаются меж
собой и по величинам гипсохромных смещений максимума поглощ
ния ([4], [7,8]).

В случае соединения 11, т. е. биполярного иона, можно было бы ожида
большего значения дипольного момента. Как и в некоторых других случая
оказывается, что хотя моменты биполярных ионов значительны, они
же меньше ожидаемых значений.

Возможно, что электростатическое притяжение зарядов мешает их деализации и способствует их максимальному сближению.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова,
Всесоюзный научно-исследовательский
кино-фото-институт

Поступило
1 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. M. Kushner, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1401 (1949). C. P. Smyth, Dielectric Behaviour and Structure, N. Y., 1955, p. 347. [3] A. J. Petro, . P. Smyth, L. G. S. Brooker, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3040 (1956). [4] М. В. Дейчейстер, Диссертация, М., 1951; М. В. Дейчмейстер, З. П. Сытник, . Б. Лифшиц, ЖОХ, **22**, 166 (1952). [5] P. F. Oesper, C. P. Smyth, J. Am. hem. Soc., **64**, 1130 (1942). [6] K. A. Jensen, Friediger, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math. Fys. Medd., **20**, № 20 [7] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5332, 5326 (1951). [8] L. G. S. Brooker, Frontiers in hemistry, **3**, 63 (1945).

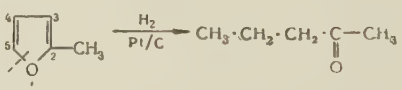
Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ХИМИ

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, И. Ф. БЕЛЬСКИЙ
и ТЯНЬ СИН-ХУА

ГИДРОГЕНОЛИЗ α-МЕТИЛ-α′-ЭТИЛФУРАНА НА ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ

Проведенное нами исследование сравнительного гидрогенолиза сильва на различных катализаторах ([1]) позволило получить важные в теоретич ском и практическом отношении результаты, касающиеся зависимос характера гидрогенолиза фуранового цикла от природы катализатора. К платиновом, палладиевом и медно-хромовом катализаторах в паровой фа при 275° фурановый цикл в сильване расщеплялся по эфирной связи, смежной с боковой группой, что приводило к образованию метилпропилк тона. Однако только платиновый катализатор обнаружил способность к с лективному гидрогенолизу фуранового кольца по С — О-связи 1—5 б каких-либо побочных процессов.



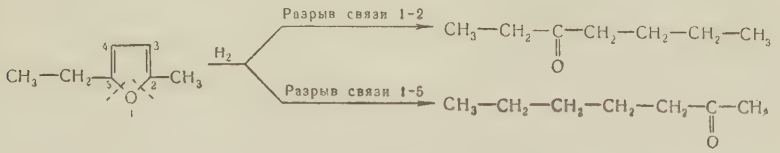
На палладиевом катализаторе даже при такой сравнительно высокой те пературе основным продуктом гидрирования сильвана был тетрагидр сильван, а выход кетона составлял не более 25—30%. Медно-хромовый ка лизатор оказался мало активным при гидрировании сильвана в паров фазе. Кроме непревращенного сильвана и метилпропилкетона в катализа присутствовали в значительных количествах вещества с высокой темпер турой кипения.

В отличие от всех этих катализаторов, скелетный Ni — Al-катализат обладает специфическим свойством проводить гидрогенолиз фурановс цикла как в направлении разрыва эфирной связи 1—5, так и в направлен сопряженного разрыва связей 1—5 и 4—5, а также 1—5 и 3—4. В посл нем случае образуются кетоны, содержащие в молекуле на 1 или 2 уг родных атома меньше, чем исходный алкилфуран. Платиновый и скелетн никель-алюминиевый катализаторы имеют наибольшее значение в препар тивном отношении, поскольку первый обладает селективной способност проводить гидрогенолиз фуранового цикла в направлении только С — связи, не смежной с боковой алкильной группой, а второй — обнаружива замечательную способность к проведению так называемого «сопряженно гидрогенолиза ([2]).

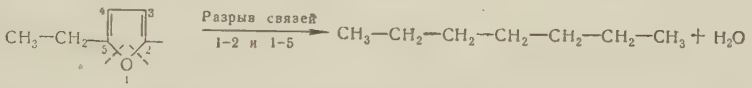
Во всех случаях влияние бокового алкильного заместителя вызыва почти полное отсутствие у С — О-связи 1— 2 способности к гидрогенолиз Поэтому представляло интерес исследовать сравнительную способно к гидрогенолизу С — О-связей, находящихся под влиянием двух алкильн групп с различной длиной углеродной цепи.

В качестве объекта исследования нами был взят α-метил-α′-этилфур

Гидрогенолиз этого соединения по эфирным связям 1—2 или 1—5 дол-жен дать соответственно гептанон-3 и гептанон-2, как это видно из нижесле-дующей схемы:



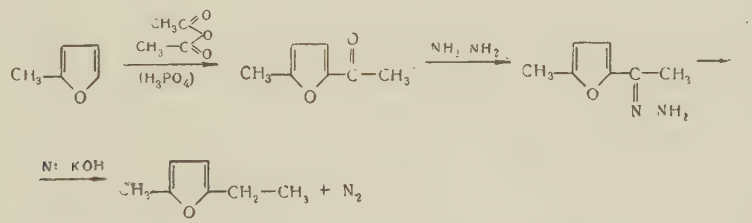
Действительно, гидрирование α-метил-α′-этилфурана, проведенное в паро-вой фазе на платинированном угле при 235°, привело к образованию геп-танона-2 (выход 36%) и гептанона-3 (выход 54%). В значительно меньшем количестве в катализате присутствовал *н*-гептан (~7%), образование ко-торого возможно вследствие одновременного гидрогенолиза фуранового цикла по С — О-связям 1—2 и 1—5:



Относительное содержание в продуктах гидрогенолиза кетонов (гептанона-2 и гептанона-3) приводит к выводу, что этильная группа оказывает более значительное стабилизирующее действие на соседнюю С — О-связь, чем метильная.

Экспериментальная часть

Гидрирование α-метил-α′-этилфурана проводилось в паровой фазе при 235° над платинированным углем, содержащим 15% мелкодисперсной пла-тины. Исходное вещество подавалось в зону реакции с объемной скоростью 0,1 час$^{-1}$. α-Метил-α′-этилфуран был синтезирован по схеме:



Ацетилирование сильвана уксусным ангидридом в присутствии йода или иодистоводородной кислоты не привело к положительным результатам, хотя в случае фурана этот метод оказался вполне удовлетворительным. Из двух других катализаторов, исследованных нами ($SnCl_4$ и ортофосфор-ной кислоты), последняя давала более высокие и устойчивые выходы (до 50% от теоретического).

В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодиль-ником, помещалось 2 г-моля сильвана и 3 г-моля уксусного ангидрида. Колба охлаждалась до 0°, и в нее вносилось 10—15 г ортофосфорной кислоты, после чего реакционная смесь перемешивалась в течение 30 мин. при охлаж-дении льдом. Затем колба нагревалась в течение 3 час. на водяной бане. Реакционная смесь промывалась раствором соды до нейтральной реакции, полученный продукт экстрагировался эфиром и перегонялся при умень-шенном давлении. Выделенный α-метил-α′-ацетилфуран обладал следую-щими свойствами: т. кип. 68—69°/7 мм, d_4^{20} 1,0655 и n_D^{20} 1,5090.

Гидразон, полученный при кипячении на водяной бане раствора α-метил-α′-ацетилфурана и гидразингидрата в этиловом спирте, тщательно

высушивался хлористым кальцием и подвергался разложению в прису
ствии безводного KOH и Ni/Al_2O_3 [3]. Продукты разложения гидразона пр
мывались слабым раствором уксусной кислоты и после высушивания хл
ристым кальцием разгонялись на колонке эффективностью около 40 т.
Средний выход α-метил-α′-этилфурана, имеющего т. кип. 116—117°/750 мм
d_4^{20} 0,8937 и n_D^{20} 1,4468, из нескольких опытов составлял 55%.

В опыт было взято 50 г α-метил-α′-этилфурана. Было получено 48 г к
тализата, который после высушивания поташом разгонялся на колонк
Из катализата были выделены следующие соединения:

I. *н*-Гептан, т. кип. 97—98°/750 мм, d_4^{20} 0,6852, n_D^{20} 1,3894.

II. Гептанон-3, т. кип. 145—146,2°/755 мм, d_4^{20} 0,8212, n_D^{20} 1,4112. С
микарбазон, т. пл. 101°.

III. Гептанон-2, т. кип. 150—150,2°/755 мм, d_4^{20} 0,8148, n_D^{20} 1,4095. С
микарбазон, т. пл. 120°.

Остаток с т. кип. выше 150,2° в количестве 3% от веса катализата им
n_D^{20} 1,4200 и представлял собою, по-видимому, смесь 2- и 3-гептанолов.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлен
что на платинированном угле в паровой фазе при 235° цикл в α-метил-α
этилфуране полностью расщепляется по С — О-связям 1—2 и 1—5 с обр
зованием соответственно гептанона-3 (выход 54%) и гептанона-2 (выход 36%
а также небольшого количества *н*-гептана вследствие одновременного ра
рыва обеих эфирных связей.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **116**, 4 (1957). [2] N. Chouikin
I. Belski, Bull. Soc. Chim., № 11—12, 1556 (1956). [3] Н. И. Шуйкин, И. Е. Гру
ко, И. Ф. Бельский, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 622.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. ГУРВИЧ и И. В. ВЕЙЦ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ $NaCl \rightleftarrows Na + Cl$ В ПЛАМЕНИ $H_2 + Cl_2$ И ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ NaCl

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 V 1957)

В работах ([1-3]) для определения энергий диссоциации MgO, CaO, SrO, aO и AlO был применен метод, основанный на определении парциального вления соответствующего металла, введенного в пламя, по абсолютной нтенсивности линий атомов металла в спектре пламени. При исследова-иях в кислородных и воздушных пламенах (C_2H_2 + воздух, $C_2H_2 + O_2$, $_2 + O_2$ и т. д.) этот метод, как правило, позволяет определять только ергии диссоциации окислов металлов, так как в таких пламенах большин-во металлов присутствует главным образом в виде кислородных соедине-й. Только в тех случаях, когда металл не образует стабильных окислов, ергии диссоциации соединений металлов с другими продуктами сгорания частности с гидроксилом) также могут быть определены в результате ис-едований в кислородных пламенах. Можно ожидать, что для спектроско-ического исследования энергий диссоциации галоидных соединений ме-ллов более благоприятным источником излучения окажется пламя, в ко-ром окислителем является галоид. Для выяснения возможности определе-ия энергий диссоциации хлоридов металлов в хлороводородном пламени настоящей работе была исследована энергия диссоциации NaCl, вели-на которой известна с достаточной точностью ([4]). Схема установки для лучения пламени $H_2 + Cl_2$ аналогична описанной в работе ([1]). Отличие ключается лишь в том, что раствор соли Na вводился в пламя не с окисли-лем, а с током водорода. Поскольку хлор интенсивно реагирует с ртутью, я определения расходов хлора применялся двойной дифференциальный нометр с буферным слоем концентрированной серной кислоты.

Исследование проводилось в пламени, питаемом горючей смесью 00, $H_2+0{,}80Cl_2+0{,}016\,H_2O$ (ж). Температура этого пламени, вычисленная оретически ([5]) без учета тепловых потерь и принимая, что в газах пламени стигается термодинамическое равновесие, а продукты сгорания содержат лько Cl, Cl_2, HCl, H_2, H, OH и H_2O, равна 2450° K. Парциальное давле-е атомарного хлора в этих условиях равно $3{,}37 \cdot 10^{-2}$ атм. В литературе сутствуют сведения об экспериментальных исследованиях температуры амени $H_2 + Cl_2$. Проведенное исследование температуры пламени по об-щению D-линий Na на расстоянии 3—6 мм над зоной реакции показало, о она находится в интервале 2350—2550° K. В связи с тем, что хлориды льшинства металлов имеют относительно высокие энергии диссоциации, хлороводородном пламени трудно создать высокую концентрацию атомов талла и более точное определение его температуры методом обращения труднительно (см. ([6])).

Для исследования равновесия реакции $NaCl \rightleftarrows Na + Cl$ в пламя вво-лись разбавленные растворы двух различных солей натрия ($1{,}02 \cdot 10^{-3}\,N$ створ NaCl и $1{,}19 \cdot 10^{-3}\,N$ раствор Na_2CO_3). Парциальное давление Na пламени определялось по абсолютной интенсивности резонансных линий 90 и 5896 Å в спектре пламени на расстоянии нескольких миллиметров д зоной реакции. Методика измерений и обработки экспериментальных нных изложена в работе ([1]). Принималось, что абсолютная вероятность

перехода для обеих линий равна $6{,}25 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$ (7), а эффективная ширин пламени, определенная по поперечной спектрограмме, равна 0,35 с Значения P_{Na}, найденные в результате исследований при введении в пла солей натрия, приведены в табл. 1. Там же приведены значен $P_{\Sigma Na}$ — суммы парциальных давлений Na и его соединений в газах пл мени. Значения $P_{\Sigma Na}$ вычисляются на основании данных о концентрац соли натрия, вводимой в пламя, составе горючей смеси, питающей плам и составе газов пламени.

Воспользовавшись значениями величины P_{Na} и парциальных давлен газов-компонентов продуктов сгорания хлороводородного пламени, мож показать, что в равновесных условиях в этом пламени Na присутству практически только в виде NaCl, Na^+ и Na, а парциальные давлени NaH, NaOH и Na_2Cl_2 пренебрежимо малы. Значения P_{Na^+} были вычи лены по соотношению

$$P_{Na^+} = \sqrt{K_1 \left(1 + \frac{P_{Cl}}{K_2}\right) P_{Na}},$$

полученному из системы уравнений: $\frac{P_{Na^+} \cdot P_e}{P_{Na}} = K_1$, $\frac{P_{Cl} \cdot P_e}{P_{Cl^-}} = K_2$ и P_{Na^+} $= P_{Cl^-} + P_e$. Значения $K_1 = 2{,}63 \cdot 10^{-9}$ и $K_2 = 1{,}377 \cdot 10^{-5}$ были вычислен по уравнению Саха. Вычисленные таким образом значения P_{Na^+} приведен в табл. 1, там же приведены значения $P_{NaCl} = P_{\Sigma Na} - P_{Na^+} - P_{Na}$, ко

Таблица 1

Значения P_{Na}, $P_{\Sigma Na}$, P_{Na^+}, P_{NaCl} (в атм) в пламени $H_2 + Cl_2$ и D_0(NaCl) (в ккал/мо

Раствор соли	$P_{\Sigma Na} \cdot 10^7$	$P_{Na} \cdot 10^{10}$ *	$P_{Na^+} \cdot 10^8$ **	$P_{NaCl} \cdot 10^7$ **	$K_p \cdot 10^4$ **	D_0
NaCl $1{,}02 \cdot 10^{-3} N$	1,58	$4{,}72 \pm 0{,}93$	$5{,}50 \pm 0{,}55$	$1{,}03 \pm 0{,}06$	$1{,}54 \pm 0{,}40$	$98{,}6 \pm$
Na_2CO_3 $1{,}19 \cdot 10^{-3} N$	1,85	$6{,}87 \pm 1{,}04$	$6{,}65 \pm 0{,}50$	$1{,}18 \pm 0{,}05$	$1{,}96 \pm 0{,}40$	$97{,}5 \pm$

* Среднеарифметические из результатов 20 измерений интенсивности двух линий
** Приведенные погрешности учитывают только разброс отдельных измерений инт сивности линий натрия.

станты равновесия реакции $NaCl \rightleftarrows Na + Cl$ при температуре пламени $D_0(NaCl) = T(\Phi^*_{Na} + \Phi^*_{Cl} - \Phi^*_{NaCl} - R \ln K_p)$.

Необходимые для расчета значения Φ^*-потенциалов Na, Cl и NaCl бы вычислены методами статистической термодинамики.

С учетом возможных систематических погрешностей метода (см. $D_0(NaCl) = 98{,}0 \pm 3{,}00$ ккал/моль, т. е. прекрасно согласуется с величино рекомендуемой Гейдоном (4) ($97{,}6 \pm 1{,}3$ ккал/моль) на основании данны полученных методом атомной флуоресценции, и измерений теплоты субл мации. Совпадение результатов измерений, полученных при работе с раст рами двух разных солей, между собой и с данными, полученными другими м тодами, позволяет предполагать, что во внешнем конусе пламени должны д стигаться условия, близкие к равновесным, и показывает, что энергии дис циации хлоридов металлов могут исследоваться в хлороводородном пламе

Поступило
25 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, Оптика и спектроскопия, **1**, № 1, 26 (19 [2] И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, ДАН **108**, № 4, 659 (1956). [3] И. В. Вейц, Л. В. Г вич, ЖФХ, **31**, в. 10 (1957). [4] A. Gaydon, Dissociation Energy and Spectra of Di mic Molecules, London, 1953. [5] В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИЛ, 19 [6] А. Г. Свиридов, Н. Н. Соболев, ЖЭТФ **24**, № 1, 93 (1953). [7] Л. С. Манде шта м, Введение в спектральный анализ, М., 1946.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

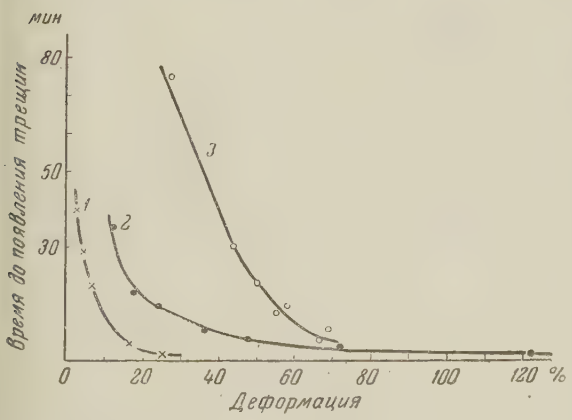
Ю. С. ЗУЕВ и С. И. ПРАВЕДНИКОВА

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ НА ОЗОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ РЕЗИН

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 VI 1957)

Из литературы известно существование так называемой критической формации, при которой наблюдается наиболее сильное разрушение ин в озоне. Однако по этому вопросу имеются довольно противоречивые анные.

По ряду утверждений критическая деформация наблюдается у вулканитов натурального каучука, однако разные авторы приводят для нее разные значения — от 5 до 50% ([1-4]). Для нестойких к озону синтетических каучуков одни авторы находят критическую деформацию ([1]), другие считают, что ее нет ([5, 6]). Считается, что критической деформации для полихлоропрена и бутилкаучука не существует ([1, 7]). Все эти данные, однако, нельзя считать достоверными, так как озонное растрескивание характеризовалось в большинстве случаев с помощью условных методов, в основном, по «степени растрескивания», выражаемой в баллах.



ис. 1. Влияние величины деформации на время до появления трещин: *1* — НК, концентрация озона 0,0033%; — СКС-30, концентрация озона 0,0027%; *3* — наирит, концентрация озона 0,010%

Мы провели детальное исследование влияния степени деформации на озонное растрескивание резин, причем скорость роста трещин определялась с помощью объективного метода ([8]) по эффективной глубине трещин, рассчитанной по уменьшению усилия в отрелаксировавшем образце при его озонировании. Исследовались резины из НК, СКС, наирита, СКН, СКБ (рецепты стандартные), гутты (эластичный вулканизат) и бутилкаучука * в оптимуме по истинной прочности.

Исследование показало:

1. Для всех каучуков наблюдается качественно одинаковая зависимость времени до появления трещин от величины деформации: с ростом деформации время до появления трещин постепенно уменьшается до нуля (рис. 1).

* Состав резин: гутта 100, каптакс 0,8, сера 5, бутилкаучук 100, стеарин 3, каптакс 65, тиурам 1,3, окись цинка 5, сера 2.

2. Скорость роста трещин, определяемая на стационарном участке к
нетической кривой, с увеличением деформации вначале растет и проход
через максимум в области малых деформаций («критическое удлинени
а в дальнейшем, вплоть до 500% деформации, снижается (рис. 2*а*).

3. Для всех каучуков, независимо от их свойств, время до разрыва п
изменении деформации проходит через минимум в области критической
формации $\varepsilon_{мин}$ и через макс
мум в области больших
формаций (рис. 2*б*).

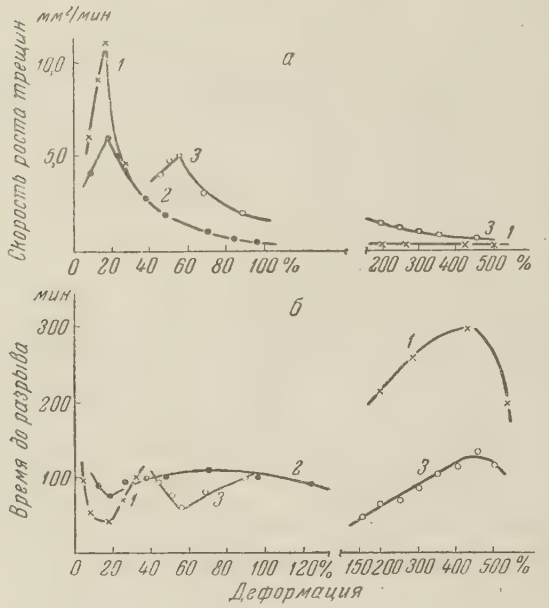


Рис. 2. Зависимость скорости роста трещин (*а*) и времени до разрыва (*б*) от величины деформации: *1* — НК, концентрация озона 0,0033%; *2*—СКС-30, концентрация озона 0,002 %; *3* — наирит, концентрация озона 0,01% (в области малых деформаций) и 0,02% (в области больших деформаций)

Несомненно наиболее ин
ресным результатом являет
установление объективным м
тодом для всех исследованн
каучуков упрочняющего вли
ния деформации, в результа
чего скорость роста трещ
для деформаций бо́льши
чем $\varepsilon_{мин}$, уменьшается, а вре
до разрыва увеличивается.

С точки зрения сложи
шихся представлений об озо
ном растрескивании рези
как о процессе, определя
щемся химическим взаим
действием резины с озоно
следовало ожидать, что д
формация будет оказыва
активирующее влияние
разрушение резины в озон
но никак не обратного
действия.

Нами было высказа
предположение (9), что э
явление, несмотря на резк
увеличение скорости процесс
аналогично статической усталости. Прямые опыты также показали не
средственную связь между прочностью резин и их сопротивляемостью озо
ному растрескиванию. Чем больше истинная прочность резин из некриста
лизующихся каучуков, тем больше их сопротивляемость озонно
растрескиванию, а именно:

Резина из СКБ, напряжение 2 кГ/см², $C^{оз} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$%				
Истинная прочность на разрыв, кГ/см²	8,6	247	516	758 830
Время до разрыва, мин.	25	54	86	105 116
Резина из СКС-30, напряжение 2,5 кГ/см², $C^{оз} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$%				
Истинная прочность на разрыв, кГ/см²	346	401	430	757
Время до разрыва, мин.	15	17	19	23

У резин из кристаллизующихся каучуков в области больших деформ
ций наблюдается резкая анизотропия прочности: вдоль оси растяжен
прочность меньше, поперек — больше. В озоне в этом случае наблюдает
развитие не поперечных трещин, как обычно, а продольных, т. е. по напра
лению наименьшей прочности (рис. 3).

Испытание на сопротивление озонному растрескиванию резины
НК, подвергнутой предварительно многократным деформациям на 110
в течение 4 час., показало, что разрывная прочность при этом уменьш
лась примерно на 25%, а время до разрыва в озоне на 25—30%.

Влияние механической прочности резин на озонное растрескивание м
жно понять, если представить себе, что этот процесс проходит в две стади

.. Взаимодействие озона с полимером по месту двойной связи. Естественно, что так как двойные связи не расположены друг под другом, то это взаимодействие и, следовательно, «химический» рост трещины быстро приостанавливается. 2. В устье образовавшейся трещины возникает перенапряжение, под влиянием которого происходит дальнейший «механический» рост трещины без участия озона. Скорость этого процесса зависит от механической прочности. Указанные стадии, непрерывно чередуясь, приводят к последовательному углублению трещин и разрыву образца. Двустадийность озонного растрескивания хорошо подтверждается микроскопической картиной образования «продольных» трещин на резинах из кристаллизующихся каучуков (НК, наирит) при больших деформациях (300%) (рис. 3): они представляют собой вторичные образования: расщепление каучука вдоль волокон между первоначально образовавшимися поперечными трещинами.

Таблица 1

Значения $\varepsilon_{мин}$ для различных резин

	$\varepsilon_{мин}$	Модуль *, кГ/см²
Натуральный каучук	16	12
Эластичный вулканизат гутты	28	10,4
Бутилкаучук	(70)	17
Наирит	65	19,5
СКС-30		
время вулканизации 30 мин.	16	7,2
40 »	20	9,7
60 »	33	10,2

* Величина статического модуля определялась через 1 час после нагружения, т. е. к моменту начала озонирования резин.

Наличие непосредственной связи между механической прочностью резины и ее сопротивляемостью химическому воздействию озона делает понятным влияние деформации на этот процесс. Появление минимума прочности резин в озоне является следствием двойного влияния деформации: с одной стороны, рост деформации увеличивает напряжение в резине, что ускоряет разрушение *, с другой стороны, с ростом деформации увеличивается степень ориентации и прочность, что замедляет разрушение ([11]). Интересно, что в некристаллизующихся каучуках в области малых деформаций** проявляются ориентационные процессы, положительное влияние которых на прочность резин в озоне уже с номинальных деформаций 15—20%*** начинает превалировать над влиянием напряжения для большинства резин. Положение $\varepsilon_{мин}$ будет определяться относительным влиянием деформации на степень ориентации полимера и ее влиянием на величину напряжения. При одинаковом влиянии деформации на степень ориентации двух резин $\varepsilon_{мин}$ будет меньше у образца с большим модулем ***. У резин с одинаковыми модулями $\varepsilon_{мин}$ будет больше в том случае, где влияние деформации на степень ориентации больше (табл. 1). Значительно меньшее влияние деформации на ориентацию у вулканизата бутилкаучука, чем у НК **** приводит к сдвигу $\varepsilon_{мин}$ у бутилкаучука в сторону больших деформаций *****. Рост межмолекулярного взаимодействия (уменьшающего влияние деформации на степень ориентации) у гутты и наирита по сравнению

---

* В настоящее время установлено, что прочность следует характеризовать не только величиной напряжения при разрыве (σ), но и временем до разрыва (t). Нормальным характером зависимости будет уменьшение t с ростом σ ([10]).

** В устьях трещин деформация больше номинальной деформации образца.

*** При условии одинаковой сопротивляемости статической усталости

**** Это видно из того, что кристаллизация бутилкаучука начинается при значительно больших деформациях, чем кристаллизация НК.

***** Время до разрыва в озоне при сравнительно малых деформациях (примерно до 50—60%) у вулканизатов бутилкаучука резко зависит от величины деформации, при больших деформациях — слабо. Вследствие этого $\varepsilon_{мин}$ у бутилкаучука выражена не очень четко, а иногда ее вообще не удается обнаружить.

с НК, а также при увеличении времени вулканизации у СКС-30 * приводит к изменению $\varepsilon_{мин}$ в сторону больших значений.

Появление максимума прочности резин в озоне не связано с изменением скорости роста трещин в этой области деформаций, так как с ростом деформации имеет место монотонное уменьшение скорости роста трещин (рис. 2). Наличие максимума прочности объясняется резким увеличением роли механического разрыва в процессе озонного растрескивания вследствие того, что резины находятся в области больших деформаций.

Ориентационные процессы, протекающие в резинах при изменении деформации, проявляются и в других случаях. В частности нами было исследовано влияние величины статической деформации на динамическую усталость проколотых образцов. Режим испытания ΔL = const, т. е. с изменением величины статической деформации общая деформация возрастает так, что величина динамической деформации остается постоянной (для НК 120%, для наирита 100%, бутилкаучука и СКС-30 80% и СКБ 60%).

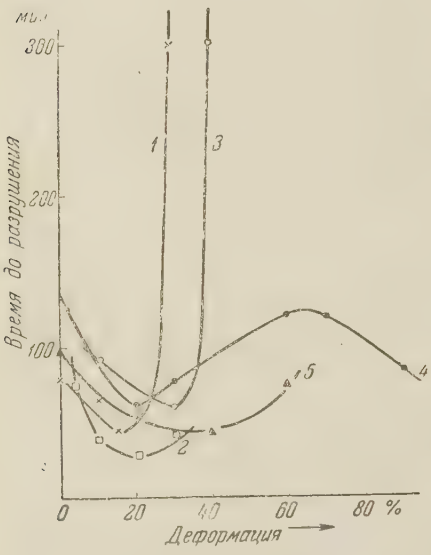


Рис. 4. Влияние величины деформации на динамическую прочность резин: *1* — НК, *2*—СКС-30, *3* — наирит, *4*—СКБ, *5* — бутилкаучук

Полученные результаты показывают (рис. 4), что прочность резин при многократных деформациях подчиняется той же закономерности, что и при озонном растрескивании. Для всех каучуков также наблюдается минимум прочности, причем значение величины $\varepsilon_{мин}$ увеличивается в ряду НК — полихлоропрен — бутилкаучук.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Разрушение (растрескивание) деформированных резин в результате их химического взаимодействия с озоном аналогично процессу статической усталости, несмотря на разницу в скоростях этих процессов на много порядков. Из этого вытекает принципиальная возможность ускоренного исследования статической усталости резин, в частности в области малых деформаций, с помощью озонного растрескивания.

2. Очень малые номинальные деформации (порядка 10%) вызывают в резине, в устьях трещин, изменение степени ориентированности ее структурных единиц. Чувствительным индикатором этих изменений является сопротивляемость резин разрушению в озоне. Это явление принципиально может быть использовано в качестве основы для метода исследования ориентации резин.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
22 XI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] R. G. Newton, Rub. Chem. Techn., **18**, 504 (1945). [2] J. Crabtree, A. R. Kemp, Rub. Chem. Techn., **19**, 712 (1946). [3] I. M. Ball, R. A. Joumans, A. F. Rausell, Rub. Age, **54**, 481 (1944). [4] J. Rugg, Rub. Chem. Techn., **24**, 920 (1952). [5] Н. Н. Знаменский, ЖТФ, **30**, 1092 (1956). [6] E. F. Powell, V. E. Gough, Trans. IRI, **21**, 102 (1945). [7] A. Hartman, F. Glander, Kautsch. u. Gummi, № 2, 35 (1955). [8] Ю. С. Зуев, С. И. Праведникова, Тр. НИИ резин. пром., № 3, 114 (1956). [9] Ю. С. Зуев, ДАН, **93**, 485 (1953); **89**, 325 (1953). [10] С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулаев, ЖТФ, **23**, № 10, 1677 (1953). [11] Г. М. Бартенев, Усп. хим., **24**, 813 (1955).

* Вулканизовался окислительно-восстановительной системой.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. КРОНГАУЗ и Х. С. БАГДАСАРЬЯН

РАДИАЦИОННОХИМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПЕРЕХОДА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 IV 1957)

Ранее нами было показано, что при радиолизе γ-лучами растворов пе-киси бензоила в бензоле происходит передача первично поглощенной энер-и от возбужденных молекул бензола к молекулам перекиси ([1], [2]). В ре-ультате этого количество распавшейся перекиси во много раз больше, чем жно было ожидать, исходя из предположения о неизбирательном погло-нии энергии каждым компонентом смеси. Одновременно было установлено, прибавление к раствору пе-киси бензоила в бензоле не-ьших количеств конденсиро-ных ароматических углево-родов — антрацена и фенан-ена снижает скорость радио-тического распада перекиси. Как известно, разбавленные створы антрацена и фенантре-флуоресцируют под действием низирующего излучения, что язано с передачей энергии от створителя к растворенному ществу ([3]). Очевидно, защит-е действие этих люминофоров отношению к перекиси бен-ола обусловлено тем, что часть збужденных молекул бензола передает энергию молекулам люмино-ров.

Рис. 1. Зависимость скорости радиолитического разложения перекиси бензоила в (мол/л-час)·10^{-3} от концентрации фенантрена. *1* — концентрация перекиси в растворе 0,0125 мол/л; *2* — 0,0083 мол/л; *3* — 0,0042 мол/л

Характерно, что при увеличении концентрации люминофоров скорость спада перекиси, достигнув некоторого предельного значения, далее не нижается. По-видимому, это объясняется тем, что при достаточно больших нцентрациях люминофоров уменьшение вероятности перехода энергии направлении бензол — перекись бензоила компенсируется переносом ергии по схеме бензол → фенантрен → перекись бензоила.

С целью более детального изучения механизма передачи энергии при диолизе трехкомпонентных смесей бензол + фенантрен + перекись бен-ола в настоящей работе была изучена кинетика радиолитического распада рекиси бензоила в этих смесях в широком интервале концентраций фенан-ена (0—1 мол/л) при трех различных концентрациях перекиси бензоила 0125; 0,0083; 0,0042 мол/л).

Радиолиз растворов проводился под действием γ-лучей Co^{60} в отсутствие здуха. Дифференциальная доза $1{,}5 \cdot 10^{15}$ эв/мл·сек. Количество распав-

шейся перекиси определялось йодометрически и не превышало 10—20 от ее начальной концентрации.

На рис. 1 показана зависимость начальной скорости радиолиза перекиси бензоила от концентрации фенантрена для трех концентраций перекиси. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации фенантрена скорость радиолиза перекиси вначале снижается, а затем, пройдя через минимум, линейно растет.

В соответствии с высказанными выше предположениями рассмотрим следующие элементарные процессы, происходящие при радиолизе исследуемых растворов:

$$\text{I.}\quad C_6H_6 \overset{k_1}{\rightsquigarrow} C_6H_6^*, \qquad v_1 = k_0 I_0 k_1 [C_6H_6] \varepsilon_{C_6H_6};$$

$$\text{II.}\quad C_6H_6^* \overset{k_2}{\rightarrow} C_6H_6, \qquad v_2 = k_2 [C_6H_6^*];$$

$$\text{III.}\quad C_6H_6^* + ПБ \overset{k_3}{\rightarrow} C_6H_6 + ПБ^* \rightarrow C_6H_6 + 2R^{\cdot}, \qquad v_3 = k_3 [C_6H_6^*]\,[ПБ];$$

$$\text{IV.}\quad C_6H_6^* + Ф \overset{k_4}{\rightarrow} C_6H_6 + Ф^*, \qquad v_4 = k_4 [C_6H_6^*]\,[Ф];$$

$$\text{V.}\quad Ф \overset{k_5}{\rightsquigarrow} Ф^*, \qquad v_5 = k_0 I_0 k_5 [Ф] \varepsilon_Ф;$$

$$\text{VI.}\quad Ф^* \overset{k_6}{\rightarrow} Ф + h\nu, \qquad v_6 = k_6 [Ф^*];$$

$$\text{VII.}\quad Ф^* + ПБ \overset{k_7}{\rightarrow} Ф + ПБ^* \rightarrow Ф + 2R^{\cdot}, \qquad v_7 = k_7 [Ф^*]\,[ПБ],$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения; $[C_6H_6]$, [ПБ] и [Ф] — концентрации бензола, перекиси и фенантрена; $\varepsilon_{C_6H_6}$ и $\varepsilon_Ф$ — число электронов в молекулах бензола и фенантрена; k_0 — константа пропорциональности; $R^{\cdot}$ — радикалы, образующиеся при распаде перекиси.

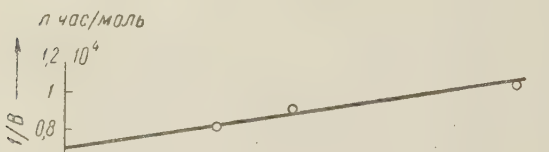


Рис. 2. Зависимость $1/B$ от $1/[ПБ]$

В предложенной схеме сделаны следующие упрощающие допущения: а) так как концентрации перекиси бензоила в растворе малы, разложение перекиси за счет прямого действия излучения можно не учитывать; б) не рассматривается распад возбужденных молекул бензола и фенантрена на радикалы, ввиду малого радиационного выхода радикалов из этих углеводородов; в) возбужденные молекулы фенантрена, получаемые по реакциям IV и V, кинетически идентичны.

В стационарном состоянии

$$k_0 I_0 k_1 [C_6H_6] \varepsilon_{C_6H_6} = k_2 [C_6H_6^*] + k_3 [C_6H_6^*]\,[ПБ] + k_4 [C_6H_6^*]\,[Ф]; \qquad (2)$$

$$k_0 I_0 k_5 [Ф] \varepsilon_Ф + k_4 [C_6H_6^*]\,[Ф] = k_6 [Ф^*] + k_7 [Ф^*]\,[ПБ]. \qquad (2)$$

Так как скорость радиолитического распада перекиси бензоила

$$V = -\frac{d[ПБ]}{dt} = k_3 [C_6H_6^*]\,[ПБ] + k_7 [Ф^*]\,[ПБ], \qquad (3)$$

то, подставляя в (3) значения $[C_6H_6^*]$ и $[Ф]^*$, определяемые из (1) и (2), легко получить уравнение для скорости распада перекиси.

При достаточно больших концентрациях фенантрена процессами II и III можно пренебречь по сравнению с процессом IV. Так как в этих условиях

$$V = k_7 [Ф^*]\,[ПБ],$$

о получаем

$$V = \frac{k_0 I_0 k_5 \varepsilon_\Phi k_7 [\text{ПБ}]}{k_6 + k_7 [\text{ПБ}]} [\Phi] + \frac{k_7 k_0 I_0 k_1 [C_6H_6] \varepsilon_{C_6H_6} [\text{ПБ}]}{k_6 + k_7 [\text{ПБ}]}. \quad (4)$$

При [ПБ] = const второе слагаемое в уравнении (4) является постоянной величиной и, следовательно, скорость распада перекиси бензоила линейно растет с ростом концентрации фенантрена.

Экстраполируя линейные участки кривых на рис. 1 до пересечения с осью ординат, можно определить свободный член B в уравнении (4) для каждой из трех концентраций перекиси (см. табл. 1).

Таблица 1

[ПБ]·10³, мол/л	12,5	8,3	4,2
B·10³, мол/л·час	0,125	0,110	0,095

Введя обозначения $I_{C_6H_6} = k_0 I_0 [C_6H_6] \varepsilon_{C_6H_6}$, получим

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{I_{C_6H_6}} + \frac{k_6}{k_7 I_{C_6H_6}} \frac{1}{[\text{ПБ}]},$$

т. е. $1/B$ — линейная функция $1/[\text{ПБ}]$ (см. рис. 2). Отсюда $k_6/k_7 = 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

Представляет интерес оценить среднее время жизни возбужденных молекул фенантрена, передающих энергию перекиси бензоила. Если предположить, что передача энергии происходит при соударении возбужденных молекул фенантрена с молекулами перекиси и при этом каждое соударение является эффективным, то среднее время жизни молекул фенантрена в возбужденном состоянии можно вычислить по формуле

$$k_6 / k_7 = 1 / 4\pi D R \tau, \quad (5)$$

где R — полусумма эффективных радиусов молекул фенантрена и перекиси бензоила (~ 5Å); D — коэффициент диффузии в бензоле ($\sim 10^{-5}$ см²/сек); τ — среднее время жизни возбужденных молекул фенантрена. Расчет дает $\tau \approx 10^{-7}$ сек.

Отметим, что для возбужденных молекул бензола, определяющих распад перекиси бензоила, при концентрациях последней, меньших 0,01 мол/л, τ, как было показано ранее ([1,2]), также равно $\sim 10^{-7}$ сек.

В последнее время в ряде работ по флуоресценции растворов органических веществ ([4-6]) было показано, что во многих случаях происходит резонансный перенос энергии от возбужденных молекул растворителя к молекулам люминофора.

Боуэн и Броклехерст ([7]) считают, что в растворах органических веществ резонансная передача энергии происходит на расстояние ~ 50 Å.

Если допустить, что при резонансной передаче энергии зависимость (5) остается справедливой ([5]), то, принимая $R = 50$ Å, получим при резонансной передаче энергии для возбужденных молекул как бензола, так и фенантрена среднее время жизни $\tau \approx 10^{-8}$ сек.

Авторы выражают благодарность проф. С. С. Медведеву за интерес к настоящей работе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
25 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ДАН, **114**, № 4, 829 (1957). [2] В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, Сборн. работ по радиационной химии, 1957 (в печати). [3] H. Kallmann, M. Furst, Phys. Rev., **79**, 857 (1950). [4] E. Bouwen, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6300 (1954). [5] Т. П. Белякова, М. Д. Галанин, З. А. Чижикова, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 384 (1956). [6] R. Hardwick, J. Chem. Phys., **26**, 323 (1957). [7] E. Bowen, B. Brocklehurst, Trans. Farad. Soc., **49**, 1131 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. СТРЕЛЬЦОВА

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 7 V 1957)

Как известно, при выводе кинетических уравнений Онзагера (1) существенным является предположение об окружении каждого иона некоторой «ионной атмосферой» из ионов противоположного знака, которая сопровождает ион в его движении. Однако ясно, что такое «модельное представление» не может считаться вполне удовлетворительным с физической точки зрения и не дает возможности получения более точных уравнений.

В настоящей работе рассматривается общая задача отыскания кинетических уравнений для функций распределения вероятностей положений частиц, находящихся в жидкости и взаимодействующих между собой посредством заданного потенциала. Взаимодействие частиц с жидкостью представляется некоторым стохастическим процессом диффузионного типа.

Поставленная проблема решается статистическим методом, принадлежащим Н. Н. Боголюбову (2) и заключающимся в том, что вместо гиббсовской функции распределения всех N частиц системы вводится в рассмотрение множество функций распределения для групп s частиц при произвольном распределении остальной совокупности $N - s$ частиц.

Разработанная общая схема применяется к случаю сильного электролита. В качестве уравнений первого приближения получаются известные уравнения Онзагера.

Пусть имеем систему, состоящую из частиц $m \geqslant 2$, различных классов. Число частиц класса a обозначим N_a, причем

$$\sum_{1 \leqslant a \leqslant m} N_a = N.$$

Частицы движутся в жидкости объема V при наличии внешнего поля с потенциалом $U_a(t, q_a)$, $q\{q^\alpha\}$ и взаимодействуют между собой попарно посредством потенциала $\Phi_{ab}(|q_a - q_b|)$. При выводе уравнений будем исходить из представлений о том, что благодаря взаимодействию частиц с хаотически движущимися молекулами жидкости движение самих частиц осуществляется по схеме марковского стохастического процесса и может быть описано уравнением диффузии.

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = \sum_{\substack{1 \leqslant \alpha \leqslant 3 \\ 1 \leqslant i \leqslant N_a \\ 1 \leqslant a \leqslant m}} \frac{\theta}{\lambda_a} \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \left\{ \frac{\partial D_N}{\partial q_i^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_N}{\partial q_i^\alpha} D_N \right\}. \qquad (1$$

Здесь через $D_N = D_N(t, q_1 \ldots q_N)$ обозначена функция распределения вероятности положения всех N частиц системы в момент времени t, λ_a — коэффициент сопротивления в выражении тормозящей силы Стокса, $\theta = kT$ — тепловая функция, U_N — потенциальная энергия системы

$$U_N = \sum{}' \Phi_{ab}(|q_i - q_j|) + \sum_{\substack{1 \leqslant i \leqslant N_a \\ 1 \leqslant a \leqslant m}} U_a(t, q_i). \qquad (2$$

имвол Σ' означает суммирование по всем различным парам частиц.

Вводя в рассмотрение функции распределения $F_{a_1 \ldots a_s}(t,\ q_1 \ldots q_s)$ определяя их так же, как это сделано в работе ([2]), выведем уравнения для этих функций из уравнения (1), которые после естественного предельного перехода $N \to \infty$, $V \to \infty$, $N/V = n$ представятся в виде:

$$\frac{\partial F_{a_1 \ldots a_s}(t, q_1 \ldots q_s)}{\partial t} = \sum_{\substack{1 \leqslant \alpha \leqslant 3 \\ 1 \leqslant j \leqslant s}} \frac{\theta}{\lambda_{a_j}} \frac{\partial}{\partial q_j^\alpha} \left\{ \frac{\partial F_{a_1 \ldots a_s}}{\partial q_j^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_{a_1 \ldots a_s}}{\partial q_j^\alpha} F_{a_1 \ldots a_s} \right\} +$$

$$+ \sum_{\substack{1 \leqslant \alpha \leqslant 3 \\ 1 \leqslant j \leqslant s \\ 1 \leqslant b' \leqslant m}} \frac{n_{b'}}{\lambda_{a_j}} \frac{\partial}{\partial q_j^\alpha} \int \frac{\partial \Phi_{a_j b'}(|q_j - q'|)}{\partial q_j^\alpha} \cdot F_{a_1 \ldots a_s b'}(t, q_1 \ldots q_s q')\, dq', \qquad (3)$$

$$s = 1,\ 2,\ \ldots,$$

где $U_{a_1 \ldots a_s}$ — потенциальная энергия системы s изолированных частиц.

К полученным дифференциальным уравнениям необходимо добавить условия распадения корреляции. Эти условия означают, что если заданная совокупность из N частиц разбита на две группы по s и по σ частиц соответственно, то функция распределения для всей совокупности представится в виде произведения функций распределения каждой группы в отдельности, когда эти группы неограниченно удаляются одна от другой

$$F_{s+\sigma} = F_s F_\sigma.$$

Будем теперь считать рассматриваемые частицы ионами электролитов, которые находятся в электрическом поле с напряженностью, зависящей только от времени, $E(t)$, так что

$$e_a E^\alpha(t) = -\frac{\partial U_a(t, q)}{\partial q^\alpha}, \qquad (4)$$

где e_a — заряд иона a-го класса; суммарный заряд ионов равен нулю и они взаимодействуют попарно посредством центральных сил, характеризуемых кулоновским потенциалом

$$\Phi_{ab}(|q_a - q_b|) = \frac{e_a e_b}{K |q_a - q_b|}, \qquad (5)$$

где K — диэлектрическая постоянная раствора. Так как в дальнейшем мы ограничимся получением уравнений первого приближения, потенциал короткодействующих сил явно учитывать не будем.

Рассматриваем трансляционно-инвариантные решения

$$F_{a_1 \ldots a_s}(t,\ q_1 + x \ldots q_s + x) = F_{a_1 \ldots a_s}(t, q_1 \ldots q_s); \quad F_a(t, q) = 1.$$

В этом случае уравнение (3) для $s = 1$ выполняется тождественно, так как

$$\int \frac{\partial \Phi_{ab}(|q_1 - q_2|)}{\partial q_1^\alpha} \cdot F_{ab}(t, q_1 q_2)\, dq_2$$

не зависит от q_1.

Если теперь к уравнению (3) применить тот же прием, что в работе ([4])—ввести безразмерные координаты ξ, $q^\alpha = r_d \xi^\alpha$, где r_d — дебаевский радиус, то нетрудно показать, что выражение $\partial\Phi / \partial q^\alpha$, входящее слагаемым в состав производной от потенциальной энергии во втором члене правой части, пропорционально безразмерному объему $\varepsilon = 1 / nr_d^3$, который можно считать малым параметром, если ограничиться изучением растворов достаточно низких концентраций. Остальные члены уравнения (3) имеют порядок единицы относительно ε.

Для того, чтобы получить уравнения первого приближения, будем в точных уравнениях отбрасывать те члены, которые пропорциональны

малому параметру ε. Тогда получим приближенные уравнения:

$$\frac{\partial F_{a_1\ldots a_s}(t, q_1 \ldots q_s)}{\partial t} = \sum_{\substack{1\leqslant\alpha\leqslant 3\\ 1\leqslant j\leqslant s}} \frac{\theta}{\lambda_{a_j}} \frac{\partial}{\partial q_j^\alpha} \left\{ \frac{\partial F_{a_1\ldots a_s}}{\partial q_j^\alpha} - \frac{1}{\theta} e_{a_j} E^\alpha F_{a_1\ldots a_s} \right\} +$$

$$+ \sum_{\substack{1\leqslant\alpha\leqslant 3\\ 1\leqslant j\leqslant s\\ 1\leqslant b'\leqslant m}} \frac{n_{b'}}{\lambda_{a_j}} \frac{\partial}{\partial q_j^\alpha} \int \frac{\partial \Phi_{a_j b'}(|q_j - q'|)}{\partial q_j^\alpha} F_{a_1\ldots a_s b'}(t, q_1 \ldots q_s q')\, dq', \qquad (6)$$

$$s = 1, 2, \ldots$$

Легко показать, что всем этим уравнениям можно удовлетворить, положив

$$F_{a_1\ldots a_s}(t, q_1 \ldots q_s) = 1 + \sum_{1\leqslant i\neq j\leqslant s} g_{a_i a_j}(t, q_i q_j). \qquad (7)$$

Здесь $g_{ab}(t, q_a q_b)$ — бинарные функции, удовлетворяющие условиям симметрии

$$g_{ab}(t, q_a q_b) = g_{ba}(t q_b q_a) \qquad (8)$$

и корреляции $g_{ab}(t, q_a - q_b) \to 0$ при $|q_a - q_b| \to \infty$. Ввиду трансляционной инвариантности, решения функции $g_{ab}(t, q_a q_b)$, по существу, зависят не от самих координат, а только от их разностей.

Подставляя (7) и (5) в (6), имеем:

$$\frac{\partial g_{a_1 a_2}(t, q_1 q_2)}{\partial t} = \sum_{1\leqslant\alpha\leqslant 3} \frac{\theta}{\lambda_{a_1}} \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} \left\{ \frac{\partial g_{a_1 a_2}}{\partial q_1^\alpha} - \frac{1}{\theta} e_{a_1} E^\alpha g_{a_1 a_2} \right\} +$$

$$+ \sum_{1\leqslant\alpha\leqslant 3} \frac{\theta}{\lambda_{a_2}} \frac{\partial}{\partial q_2^\alpha} \left\{ \frac{\partial g_{a_1 a_2}}{\partial q_2^\alpha} - \frac{1}{\theta} e_{a_2} E^\alpha g_{a_1 a_2} \right\} +$$

$$+ \sum_{\substack{1\leqslant\alpha\leqslant 3\\ 1\leqslant b'\leqslant m}} \frac{n_{b'}}{\lambda_{a_1}} \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} \int \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} \left(\frac{e_{a_1} e_{b'}}{K|q_1 - q'|} \right) g_{a_2 b'}(t, q_2 q')\, dq' +$$

$$+ \sum_{\substack{1\leqslant\alpha\leqslant 3\\ 1\leqslant b'\leqslant m}} \frac{n_{b'}}{\lambda_{a_2}} \frac{\partial}{\partial q_2^\alpha} \int \frac{\partial}{\partial q_2^\alpha} \left(\frac{e_{a_2} e_{b'}}{K|q_2 - q'|} \right) g_{a_1 b'}(t, q_1 q')\, dq', \qquad (9)$$

откуда:

$$\frac{\partial g_{a_1 a_2}}{\partial t} = \frac{\theta}{\lambda_{a_1}} \Delta_{q_1} g_{a_1 a_2} + \frac{\theta}{\lambda_{a_2}} \Delta_{q_2} g_{a_1 a_2} - \frac{e_{a_1} E}{\lambda_{a_1}} \operatorname{grad}_{q_1} g_{a_1 a_2} -$$

$$- \frac{e_{a_2} E}{\lambda_{a_2}} \operatorname{grad}_{q_2} g_{a_1 a_2} - \frac{4\pi}{K} \sum_{1\leqslant b'\leqslant m} n_{b'} e_{b'} \left(\frac{e_{a_1}}{\lambda_{a_1}} g_{a_2 b'} + \frac{e_{a_2}}{\lambda_{a_2}} g_{a_1 b'} \right). \qquad (10)$$

Полученное уравнение совпадает с известным уравнением Онзагера. Чтобы в этом убедиться, стоит лишь вместо функций g_{ab} ввести функции f_{ab}, как это сделано в работе ([3]). Они связаны с нашими g_{ab} простой зависимостью

$$f_{ab} = n_a n_b g_{ab}.$$

Рассмотренный способ может быть обобщен и на получение уравнений более высоких приближений, подобно тому как это было сделано для случая статистического равновесия в работе ([4]).

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступило
27 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Onsager, Phys. Zs., **28**, 277 (1927). [2] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946. [3] H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, 1953. [4] Е. А. Стрельцова, ЖЭТФ, **26**, в. 2, 173 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ГЕОХИМИЯ

Е. Л. АБРАМОВИЧ

К ВОПРОСУ О НАКОПЛЕНИИ СВИНЦА В ОТЛОЖЕНИЯХ D_{2+3} ПРИТАШКЕНТСКОГО РАЙОНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 III 1957)

В последние годы автором проводилось изучение рудных проявлений винца, приуроченных к стратифицированному горизонту доломитов франкого яруса в горах Калкан-Ата. Рассеянные сульфидные руды с небольими перерывами прослеживаются в доломитах на протяжении более 10 км.

Массовыми спектральными анализами* присутствие свинца устанавлиется также в некоторых породах иного петрографического состава, слаающих разрез отложений D_{2+3} (табл. 1). В повышенных кларковых содер-

Таблица 1

Относительное содержание свинца по данным спектрального анализа и содержание органического углерода в весовых процентах в породах различного петрографического типа отложений D_{2+3} Приташкентского района на участке г. Калкан-Ата

Петрографический тип пород (средние данные)	$C_{орг.}$ вес. %	Интенсивность спектральных линий Pb по 5-балльной шкале	
		ко всей породе	на бескарбонатную часть породы
1	2	3	4
Гравелиты	0,03	—	—
Песчаники крупно- и среднезернистые	не опред.	—	—
Алевролиты и мелкозернистые песчаники	0,24	—	—
Мерель-паттумы	0,09	0;2—0,3	0,5
Мергели	0,12	0,3—0,4	0,9
Известняки	0,23	—	—
Доломиты с нерастворимым остатком $>$ 2%	0,07	0,2—0,3	1,0
Доломиты с нерастворимым остатком $\sim$ 2% (застойная фация)	0,43	$\sim$2,0	80

каниях свинец обнаруживается и в подстилающих трансгрессивную толщу осадков D_{2+3} нижнедевонских эффузивах. Последние являлись главным поставщиком терригенного материала для изученных отложений D_{2+3}.

Рудный процесс изучался автором комплексно. Изучение морфологии рудных тел, минералого-геохимических, структурно-текстурных и других

* Выполнены лабораторией Института геологии АН УзССР, возглавляемой чл.-корр. АН УзССР И. И. Исламовым.

особенностей сульфидных руд осуществлялось автором в увязке с геоло ческими и литологическими исследованиями рудовмещающей толщи. В пр лагаемой статье автор, оставляя пока в стороне свойства руд, сообща об особенностях распределен кларковых и повышенных сод жаний свинца в изученных от жениях D_{2+3}.

В этом же аспекте автором нее были рассмотрены закономе ности распределения в тех же ложениях Fe, Mn и малых элеме тов (Ba, Sr, Ti, V, Cr и Cu).

Рассмотрение табл. 1, в котор приведены средние значения соде жаний свинца (по данным спе тральных анализов) и органическ го углерода (в весовых процента свидетельствует о приуроченно свинца к определенным петрогр фическим типам пород (петроф циям, по В. И. Попову). Резул таты анализов в графе 3 даются условных обозначениях пятибалл ной системы оценки интенсивно

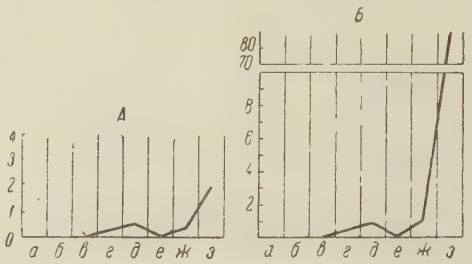


Рис. 1. Распределение свинца в породах различного петрографического типа отложений D_{2+3} Приташкентского района на участке г. Калкан-Ата: *А* — относительная концентрация; *Б*—в пересчете на бескарбонатную часть породы: *а* — гравелиты, *б* — песчаники крупно- и среднезернистые, *в* — алевролиты и мелкозернистые песчаники, *г* — мергельпаттумы, *д* — мергели, *е* — известняки, *ж* — доломиты с нерастворимым осадком $> 2\%$, то же с осадком $\sim 2\%$ (застойная фация)

линий спектрограмм; в графе 4 эти значения даны в пересчете на нераств римый остаток. Указанные соотношения, соответственно, иллюстрирую ся рис. 1.

Анализ особенностей распределения свинца в изученных отложения убеждает нас в двойственном поведении свинца.

Один свинец носит черты явно кластофильного элемента (по Н. М. Стр хову), появляясь совместно с прочими малыми элементами (Ba, Ti, V, C в тонкозернистых породах (ранее осадках), обогащенных пелитовым мат риалом (мергелях).

Другой свинец встречается в вышележащих доломитах. В одном доломитовых горизонтов, показавшем максимальную концентрацию ра сеянного свинца (табл. 1, доломиты застойной фации), последний, как ук зывалось выше, образует участками рудные накопления, встречая здесь в виде галенита в парагенезисе с кварцем, жильным доломитом, рех баритом и такими рудными минералами, как пирит, сфалерит и халькопири

Как известно, геохимической особенностью свинца является практич ская нерастворимость его соединений в экзогенных условиях ([2],[5],[9]). В свя с этим, как доказывается работами Н. М. Страхова ([6]), господствующе формой переноса свинца, как и прочих малых элементов, в водах совреме ных рек является адсорбция его тонкой мутью, взвесью*. Следовательн наличие свинца совместно с прочими малыми элементами в мергелях и ес результат осаждения указанных элементов в морском бассейне по закона механической седиментации, являющихся следствием переноса этих элеме тов в составе механической взвеси и способности их увлекаться в осад при коагуляции адсорбировавшей их мути.

Попытка же связать наличие свинца в доломитах, в которых он к тому присутствует в концентрациях, близких к рудным, с приносом его с конт нента в составе механической взвеси сталкивается с рядом трудно объясн мых и противоречивых положений. К последним прежде всего относится возможность заноса свинца с терригенной мутью в участок моря, где формир

* На миграцию свинца в речных водах преимущественно в форме механической взве указывает также А. Г. Бетехтин, полемизируя с М. М. Константиновым по вопросу о генези свинцовых накоплений в осадочных породах.

лись доломиты, поскольку последние, как установлено исследования автора, являются фациями, образующимися в условиях затишья изоляции от приноса терригенного материала с континента. Более того, ривые распределения свинца (рис. 1) говорят о прекращении поступления бломочного свинца в морской бассейн к моменту отложения пелитистых вестняков, наиболее обогащенных прочими малыми элементами (Sr, Ba, i, Cr). Упомянутые кривые обнаруживают два самостоятельных подъема, азделенных разрывом при известняках (*е*). Последнее может трактоваться олько как перерыв в подаче и, соответственно, в осаждении свинца, посту ающего в морской бассейн с континента в составе механической взвеси момент формирования подстилающих доломиты пелитистых известняков.

Однако ряд характерных черт свинцовой минерализации в доломитах изотопный состав свинца, доказывающий девонский возраст последнего, ассеянный характер оруденения, отсутствие связи повышенных концентраций свинцовой минерализации с тектоническими структурами, метасоматическое замещение галенитом органических остатков и т. д.) и специфические фациальные отличия рудовмещающих доломитов (застойная, резко восстановительная среда, весьма благоприятная для осадочного рудообразования ([7,8])) убеждает нас в том, что главная масса свинца в доломитах также связана с седиментогенезом.

Сказанное заставляет сделать допущение о том, что свинец мог попасть доломитовые илы в стадию седиментации в растворенном виде. Однако ешать в настоящее время однозначно вопрос о характере растворов не редставляется возможным. Либо эти растворы могли быть гидротермами, ысачивающимися на дне морского бассейна, либо в геологическом прошлом осподствовал такой физико-химический режим (иные pH и Eh, температура и т. д.), который допускал существование растворимых солей винца.

В последнем случае процесс осадочного накопления свинца, как нам редставляется, мог протекать по следующей схеме. Во время осадки доломитов накапливающийся в морских водах свинец мог адсорбироваться как амим доломитом ([3]), так и содержащимся в илах органическим веществом. В стадию диагенетического преобразования доломитов, протекавшую в резко восстановительных условиях, находящиеся в доломитовом илу тяжелые металлы претерпели ряд изменений. Сначала они десорбировались и переходили в растворенном состоянии в иловые растворы, затем, по достижении соответствующих величин pH и Eh иловой среды (обусловленных увеличением содержания CO_2 и H_2S за счет разложения органического вещества и, возможно, редукции иона SO_4''), высаживались в осадок в виде сульфидов. В поздней стадии диагенеза осуществлялись такие процессы, как частичное перераспределение галенита внутри литофицирующегося осадка, некоторой перекристаллизации руд и метасоматическое замещение органических остатков галенитом.

Современный облик руд, как доказывается исследованиями автора, обязан дальнейшему преобразованию их под влиянием регионального и гидротермального метаморфизма.

Институт геологии
Академии наук УзбССР

Поступило
11 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Бетехтин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1954). [2] А. П. Виноградов, Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1950. [3] Е. В. Рожкова, О. В. Щербак, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1956). [4] Сапожников, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1955). [5] С. С. Смирнов, Зона окисления сульфидных месторождений, Изд. АН СССР, 1951. [6] Н. М. Страхов, Сборн. Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. [7] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1956). [8] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 9 (1956). [9] А. Е. Ферсман, Геохимия, 4, Л., 1939.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ГЕОХИМИ

Е. К. МАРХИНИН

ОБ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЮВЕНИЛЬНОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПЕПЛА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 16 V 1957)

Грейтон ([2]) отмечал, что еще не было попыток оценить энергию, необхо димую для превращения лавы в пепел при вулканических взрывах. Верху ген ([3]) произвел анализ механизма образования ювенильного вулканич ского пепла, но вопрос об энергии его образования остался открытым. Н блюдения, сделанные нами при изучении лавы экструзивных куполов в кал дере в. Головнина (Курильские о-ва), подтверждают механизм образовани пепла, предложенный Верхугеном, и дают возможность грубо оценит энергию этого процесса.

Образование ювенильного пепла происходит вследствие разрыва га зами еще жидкой лавы. Это может иметь место только в том случае, когд внешнее давление, действующее на магму, которая рассматривается ка раствор водяного пара в силикатном расплаве, станет меньше, чем давлени растворенных газовых компонентов в магме. Допустим, что в некоторы момент времени, в силу одной или многих из возможных причин,— таки как подъем магмы, раскрытие трещин, кристаллизация, — давление раство ренных газовых компонентов в магме превысило внешнее давление. Раство газа в силикатном расплаве стал пересыщенным. Величиной, характеризую щей это «пересыщение», является, очевидно, разность между давлением газо вых компонентов в магме и внешним давлением. Если эта разность P по ложительна, некоторое количество воды будет стремиться выйти из раство с тем, чтобы восстановить равновесие. Начнется образование газовых пу зырьков.Если таких пузырьков будет немного и они будут быстро всплыват к поверхности, лава будет кипеть, подобно тому, как это происходит в л вовых озерах. Наоборот, если образуется большое число пузырьков и он расширяются быстрее, чем всплывают, наступит момент, когда соседни пузырьки начнут соединяться. Когда такое соединение соседних пузырько станет всеобщим, лава окажется разорванной на маленькие обрывки жи кости или стекла, заключенные между соседними пузырьками, и связ между ними будет утрачена. Если вдобавок давление в пузырьках в эт момент будет еще достаточно велико, произойдет взрыв, сила которого буд существенно зависеть от этого остаточного давления. Если оно окажет небольшим, будет наблюдаться вялое движение медленно расширяющегос облака пепла, если большим,— может произойти сильный взрыв вулка ского или плинийского типа.

Начальный радиус возникающих в лаве пузырьков r_0 не может бы сколь угодно мал из-за существования поверхностного натяжения на гр нице жидкости и газа. Давление, направленное внутрь пузырька, толь благодаря поверхностному натяжению σ равно $2\sigma/r$, а оно не может бы больше, чем P, так как тогда образование пузырьков было бы невозможн Так как σ должно быть порядка нескольких сотен дин на сантиметр и т

ак вряд ли P когда-либо превышает несколько тысяч атмосфер, r_0 не мо-ет быть меньше $\sim 10^{-6}$ см ([3]).

Пеплообразование произойдет в том случае, если в единице объема магмы какой-то момент времени возникает некоторое критическое число пузырь-ов n, имевших первоначальный радиус r_0.

Петрографическое изучение лав андезито-дацитовых куполов, располо-женных в центре кальдеры Головнина, дает нам возможность для частного лучая оценить критическое число газовых пузырьков. Андезито-дацитовые кструзивные куполы в кальдере Головнина представляют собой последние агматические выжимки большого вулкана, характеризующие его угасаю-дую деятельность.

В стекловатой переполненной кристаллитами основной массе андезито-ацитов куполов заключено большое число пустоток неправильной формы ис. 1). Пустотки эти являются «следами» газовых пузырьков и отражают инамику последнего момента их жизни. Пустотки имеют размер в среднем ,003—0,005 см в диаметре. Отношение объема пустоток к объему стекла 3 : 7 образец № 174). Большинство пустоток имеет неправильную форму, будучи езультатом соединения нескольких газовых пузырьков. Из химического нализа породы известно, что она содержит более 1% кристаллизационной оды

Химический состав андезито-дацита купола (образец № 74)

(Аналитик В. Г. Сильниченко)

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	H_2O^+	H_2O^-	CO_2	Cl	S
4,68	0,50	16,0	4,24	2,22	0,08	1,54	6,12	0,06	2,26	0,49	1,33	0,26	0,07	0,08	0,49

ледовательно, если бы дальнейшее выделение летучих не прекратилось в ре-ультате возросшей вязкости, соотношение между твердой и жидкой и газо-бразной составляющими породы по объему могло бы оказаться обратным ому, которое наблюдается. Произошел бы взрыв с образованием пепла. Для ого чтобы это дальнейшее выделение газа могло иметь место, нужно только ополнительное количество тепловой энергии. Эта не взорвавшаяся, а астывшая «при подготовке к взрыву» лава дает нам возможность грубо одсчитать число газовых пузырьков. Согласно данным микроскопического зучения шлифов (образцы №№ 208, 217, 174), конечный радиус газовых узырьков в среднем можно принять равным 0,002 см. Если при этом на олю пустоток падает $\sim 3/10$ объема породы, то это значит, что в 1 см³ со-ержалось $\sim 10^7$ подобных пузырьков, а в 1 км³ $\sim 10^{22}$.

При своем росте от начального объема до момента слияния с соседями аждый пузырек совершает работу, во-первых, по преодолению внешнего идростатического давления, во-вторых, по преодолению добавочного авления, которое создается силами поверхностного натяжения.

Если для простоты расчета предположить, что в момент пеплообразо-ания пузырьки, расширяясь, достигают состояния плотнейшей упаковки, мея при этом одинаковые объемы, то объем каждого такого пузырька о времени слияния его с соседними будет $v_1 = 0{,}74\,\frac{1}{n}$ см³, где 0,74 — асть объема, которую занимают шары при плотной упаковке. Так как $= 10^7$, то $v_1 = 7{,}4 \cdot 10^{-8}$.

За минимальный размер пузырька, от которого начинается его рост, ы можем, в согласии с ([3]), принять $r_0 = 10^{-6}$ см. Тогда $v_0 = 4/3\,\pi r_0^3 = 4/3 \cdot 3{,}14 \cdot 10^{-18}$ см³ $\approx 4{,}2 \cdot 10^{-18}$ см³. Работа, совершенная каждым пузырь-ом по преодолению внешнего давления P_1, выразится уравнением:

$$W_1 = \int_{v_0}^{v_1} P_1\,dv = P_1\,(v_1 - v_0);$$

P_1 для принимаемой нами вероятной глубины взрыва $h = 10^4$ см буде очевидно, порядка $2{,}5 \cdot 10^4$ Г/см^2, откуда

$$W_1 = 2{,}5 \cdot 10 \text{ Г/см}^2 (7{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 - 4{,}2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3) \approx$$
$$\approx 981 \cdot 2{,}5 \cdot 10^4 \cdot 7{,}4 \cdot 10^{-8} \approx 1{,}8148 \text{ эрг}.$$

Такова работа, выполняемая при расширении одного пузырька. Так к число пузырьков, рассчитанное на 1 км^3 лавы, $\approx 10^{22}$, то общее кол чество энергии, пошедшее на преодоление пузырьками внешнего давлени оказывается равным

$$e_1 = W_1 n = 1{,}8148 \cdot 10^{22} \text{ эрг}.$$

Работа по преодолению каждым пузырьком давления P_2, создаваемо силами поверхностного натяжения, $W_2 = \int_{v_0}^{v_1} P_2 \, dv$, так как $P_2 = 2\sigma /$ а $dv = 4\pi r^2 \, dr$, то

$$W_2 = \int_{r_0}^{r_1} \frac{2\sigma}{r} 4\pi r^2 dr = 4\pi\sigma \, [r^2]_{r_0}^{r_1} = 4\pi\sigma \, (r_1^2 - r_0^2),$$

r_0 и r_1, нам известны, и для того, чтобы из этого выражения найти W_2, на надо знать только значение σ.

Поскольку наш расчет не может претендовать на точность, а имеет цели выяснить порядок величины, для суждения о значении σ в магматическо расплаве с содержанием кремнекислоты 60—70%, имеющем температу около 1000°, вполне достаточно обратиться к данным измерения σ в силика ных стеклах. Измерения поверхностного натяжения в силикатных стекл производились Вадгером, Пармели и Вильямсом, Пармели и Харман Кеппелером и особенно Бабкоком (1). По их данным, в пределах темпера от 1100 до 1408°, при изменении вязкости от 45 до 2000 пуаз, в стеклах, держащих SiO_2 от 63,6 до 77,6%, а в остальном Na_2O, CaO, MgO и Al_2O поверхностное натяжение составляло от 298 до 343 дин/см.

Для стекол одинакового состава понижение температуры с 1400 1100° приводило к увеличению поверхностного натяжения всего толь на 6—7 дин/см. Повышение содержания Al_2O_3 за счет Na_2O на 4% приводи для сходных в остальном составов и при близких температурах к увелич нию σ на 18—19 дин/см. Опираясь на эти данные, можно предположить, ч наиболее вероятным значением σ для случая головнинских лав, содержащ значительно больше Al_2O_3, чем рассматривавшиеся стекла, будет око 400 дин/см для температуры порядка 1000°. Это значение мы и примем д нашего расчета.

Тогда $W_2 = 4\pi \cdot 400$ дин/см $\approx 3{,}4 \cdot 10^{-2}$ эрг.

Общее количество энергии, пошедшее на преодоление пузырька сил поверхностного натяжения, из расчета на 1 км^3 лавы будет равн $e_2 = W_2 n = 3{,}4 \cdot 10^{-2} \; 10^{22} \approx 3{,}4 \cdot 10^{20}$ эрг (т. е. в несколько десятков р меньше, чем работа по преодолению внешнего давления).

Полное количество энергии, необходимой на распыление 1 км^3 наш лавы в пепел с размером частиц в сотые доли миллиметра,

$$E' = e_1 + e_2 = 1{,}8148 \cdot 10^{22} + 3{,}4 \cdot 10^{20} \approx 1{,}85 \cdot 10^{22} \text{ эрг}.$$

Эту величину удобнее пересчитать на 1 км^3 твердых пепловых части Так как поры в изученных лавах составляли 0,3 объема, то, очевидно,

$$E = \frac{10}{7} \cdot 1{,}85 \cdot 10^{22} \approx 2{,}6 \cdot 10^{22} \text{ эрг}.$$

К статье Е. К. Мархинина, стр. 826

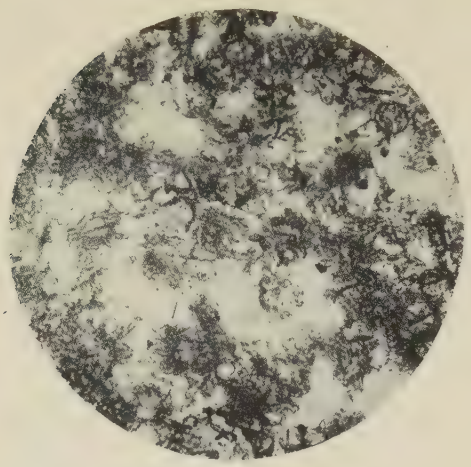


Рис. 1. Пустотки — следы газовых пузырьков — в лавах экструзивных куполов вулкана Головнина. Образец 174. 135 ×. Николи не скрещены

К статье Ж. Л. Верт, стр. 834

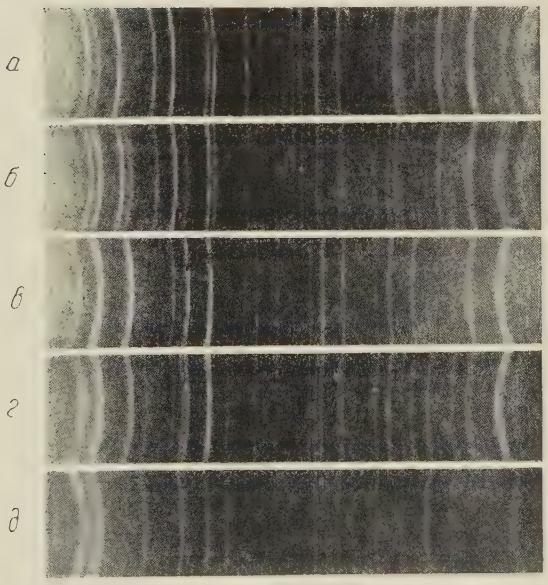


Рис. 2. Рентгенограммы полученных продуктов: *а* — исходный, корунд; *б* — 1650°, корунд + + шпинель; *в* —1750°, шпинель; *г* —1800°, шпинель + гексагональная фаза; *д* —1900° (поверхностный слой), гексагональная фаза (~90 %). Излучение Cu—K_α

Общее количество тепловой энергии, заключенной в 1 км^3 лавы перед извержением, может быть грубо оценено из уравнения:

$$Q = 2{,}5 \cdot 10^{15} \cdot 1000 \cdot 1 = 2{,}5 \cdot 10^{18} \text{ дж} = 2{,}5 \cdot 10^{25} \text{ эрг},$$

где $2{,}5 \cdot 10^{15}$ г — масса лавы, 1000° — ее температура, 1 дж/град — ее теплоемкость.

Энергия пеплообразования, согласно нашему подсчету, составляет приблизительно 0,1 от этой величины.

Поступило
1 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Babcock, The J. and Ceram. Abstr., Am. Ceram. Soc., **23**, № 1 (1940). [2] L. C. Graton, Am. J. Sci., **243A** (1945). [3] I. Verhoogen, Am. J. Sci., **249** (1951).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

БИОХИМИЯ

Н. В. САДИКОВА

СИНТЕЗ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, МЕЧЕННОЙ C^{14} В РАДИКАЛ

(Представлено академиком К. М. Быковым 16 V 1957)

Значение глютаминовой кислоты для правильного функционирования нервной клетки в настоящее время общепризнано (1). Изучение обмена глютаминовой кислоты и путей ее биосинтеза может быть осуществлено с помощью меченной по углероду глютаминовой кислоты. Известные из литературы препараты глютаминовой кислоты-C^{14} представлены в табл. 1.

Синтетические препараты радиоактивной глютаминовой кислоты представляют собой соединения, меченные C^{14}, либо по углероду γ-карбоксильной группы (4,5), либо по 1-му и 2-му атомам углеродного скелета одновременно (2, 5, 6). Для решения вопросов обмена веществ в тканях организма с помощью меченых соединений — дважды меченные не представляют большого преимущества перед мечеными по одному какому-либо определенному углеродному атому скелета: при изучении путей превращения аминокислоты двойная метка может внести неясность, мешающую правильной оценке результатов опыта,— особенно тогда, когда соединение, введенное в организм, мечено по углероду α-карбоксила и одному из углеродов радикала аминокислоты, так как радиоактивный углерод, находящийся в α-карбоксильной группе, может легче перемещаться и частично уходить из кругооборота обмена веществ в результате процесса декарбоксилирования.

Более широкие возможности исследования обмена веществ представляются, по-видимому, при работе с аминокислотами, мечеными в радикале не по карбоксильному углеродному атому. Такие активные аминокислоты позволяют проследить не только их судьбу как таковых при их появлении, например, в составе белковых веществ, но проследить также перемещения меченых радикалов в другие аминокислоты или другие вещества тканей.

Исходя из этих соображений, мы предприняли синтез глютаминовой кислоты-C^{14}, меченной в наиболее устойчивой, пропановой части радикала; при этом был использован малоновый синтез, заключающийся в конденсации бензоиламиномалоната (или ацетиламиномалоната) с этиловым эфиром β-бромпропионовой кислоты (7).

Для введения углерода C^{14} в молекулу глютаминовой кислоты был разработан синтез активного β-бромпропионата-C^{14}, меченного в радикале; донатором углерода C^{14} служил углекислый барий-C^{14}.

Синтез протекал по следующей схеме:

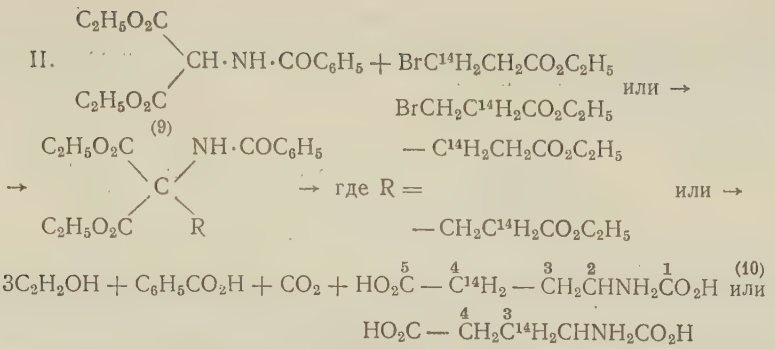
$$\text{I. } BaC^{14}O_3 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + C^{14}O_2$$

$$CH_3MgJ + C^{14}O_2 \rightarrow CH_3C^{14}O_2MgJ \rightarrow \overset{(1)}{CH_3C^{14}O_2H} \rightarrow \overset{(2)}{CH_3C^{14}O_2C_2H_5} \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{(3)}{CH_3C^{14}H_2OH} \rightarrow \overset{(4)}{CH_2} = C^{14}H_2 \rightarrow BrCH_2C^{14}H_2OH \overset{(5)}{\text{ или }} BrC^{14}H_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow NC\cdot CH_2C^{14}H_2OH \overset{(6)}{\text{ или }} NC\cdot C^{14}H_2CH_2OH \rightarrow HO_2CCH_2C^{14}H_2Br \overset{(7)}{\text{ или}}$$

$$HO_2CC^{14}H_2CH_2Br \rightarrow C_2H_5O_2CCH_2C^{14}H_2Br \text{ или } C_2H_5O_2C\overset{(8)}{C^{14}}H_2CH_2Br$$



Уксусная кислота 1-C^{14} была получена в виде ее бариевой соли при титровании едким баритом погонов уксусной кислоты с паром ([5]). Бариевая соль уксусной кислоты 1-C^{14} была выделена в сухом виде при выпаривании щелочных по фенолфталеину растворов на водяной бане и непосредственно переводилась в этилацетат в присутствии избытка крепкой серной кислоты ([9]). При этом приходилось брать большой избыток этанола для разжижения реакционной смеси. Добавление обычной уксусной кислоты улучшает выход этилацетата. Восстановление этилацетата до спирта осуществлялось по Буво и Блану ([10]), что обусловливало повторное разбавление продукта.

Превращение спирта в этилен было проведено с помощью каталитической реакции при пропускании паров этанола при 400° над глуховской глиной ([11]).

Таблица 1

Известные препараты глютаминовой кислоты C^{14}

$\overset{1}{COOH} - \overset{2}{CHNH_2} - \overset{3}{CH_2} - \overset{4}{CH_2} - \overset{5}{COOH}$

Метка по углероду	Исходное соединение	Литературный источник	Примечание
1,2	$HC^{14}OONa$	([2])	
1,2,3,4,5	$C^{14}O_{12}$	([3])	Биосинтез (при участии водорослей)
5	$NaC^{14}N$	([4])	
5	$KC^{14}N$	([5])	
1,2	$C^{14}{}_2O_4H_2$	([5])	
1,2	$C^{14}{}_2O_4H_2$	([6])	

Реакция образования бромгидринэтилена ([12]), цианогидринэтилена и β-бромпропионовой кислоты ([13]), ее этилового эфира ([14]); синтез бензоиламиномалоната ([15]), его конденсация с эфиром активной β-бромпропионовой кислоты и гидролиз продукта конденсации соляной кислотой, выделение и очистка конечного продукта ([7]), именно хлоргидрата глютаминовой кислоты-C^{14}, было проведено общепринятыми приемами, без значительных отступлений от литературных источников и указанных выходов.

Полученный препарат глютаминовой кислоты-C^{14} не описан в литературе и представляет собой эквимолекулярную смесь двух активных аминокислот, из которых одна мечена по 3-му, а другая—по 4-му углеродному атому скелета.

Испытание препарата на чистоту, идентификация и проверка местоположения углерода C^{14} в углеродном скелете синтезированного продукта были осуществлены с помощью метода распределительной хроматографии на бумаге. При проявлении пятна глютаминовой кислоты-C^{14} нингидрином ([16]) потери активности не наблюдалось, что подтверждает местоположение углерода C^{14} в радикале аминокислоты (табл. 2).

Хроматографический анализ одного из препаратов глютаминовой кислоты-C^{14} показал присутствие следов другой аминокислоты, а именно глицина. Появление примеси глицина может быть объяснено тем, что реакция конденсации бензоиламиномалоната с эфиром β-бромпропионовой кислоты не всегда идет до конца ([17]).

Бензоиламиномалоновый эфир распадается при гидролизе соляной кислотой с образованием бензойной кислоты, этанола, углекислоты и глицина,

что было показано в отдельном опыте гидролиза чистого бензоиламинома лоната с последующей идентификацией продукта его распада — глицина — хроматографическим анализом.

Гидролиз протекает по реакции:

$$(C_2H_5O_2C)_2 = CH \cdot NHCOC_6H_5 + 3H_2O \dashrightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5CO_2H + 2C_2H_5OH + CO_2 + HOOC - CH_2NH_2$$

Таблица 2

Активность пятен аминокислот, меченных C^{14}, до и после реакции с нингидрином на бумаге в условиях идентификации методом распределительной хроматографии на бумаге

(в имп/мин над фоном)

	Глицин —1-C^{14}		Глютаминовая кислота-C^{14}				
	$R_f = 0{,}6$		$R_f = 0{,}34$				
Нанесено прямо на мишень			49	78	59	66	18
Извлечено из бумаги без проявления нингидрином	3565	20307	47	82	60	—	—
Извлечено из бумаги после проявления нингидрином	30	525	—	—	—	64	17
Потеря активности, %	99	97,5	—	—	—	3	5

Очевидно, полученный таким образом глицин не содержит активного углерода, что может быть подтверждено при извлечении глицина из пятна и измерении активности.

Активность полученного препарата глютаминовой кислоты-C^{14} со поставлялась с активностью исходного $BaC^{14}O_3$ при измерении (с помощью торцевого счетчика на установке типа Б) таких навесок сухого препарата которые обеспечивают наличие слоев полного поглощения для $\beta^{(-)}$-излу чений C^{14}, при одинаковых геометрических условиях измерения и с учето разбавления препарата. Активности слоев полного поглощения приводил соответственно к молекулярным величинам. Теоретический (итоговый) вы ход для глютаминовой кислоты, вычисленный по выходам реакций, входя щих в многоступенчатый синтез, при больших количествах исходных со единений, составляет около 6%. В результате синтеза было получено 1,44 хлоргидрата глютаминовой кислоты-C^{14} с выходом, составляющим 2% при расчете на активность исходного $BaC^{14}O_3$, или 30% теоретического вы хода.

Выводы

1. В результате малонового синтеза получен не описанный в литературе препарат глютаминовой кислоты-C^{14}, меченный в радикале по 3-му или 4-му углеродному атому скелета аминокислоты.

Для введения углерода C^{14} в молекулу глютаминовой кислоты разработан синтез активного β-бромпропионата-C^{14}, меченного в радикале

2. Активность полученной глютаминовой кислоты-C^{14} составляет 2% при расчете на активность исходного $BaC^{14}O$, или 30% теоретического вы хода.

3. Удельная активность препарата глютаминовой кислоты-C^{14} неве лика и может быть во много раз увеличена, если исходить из этанола-C^{14} вместо $BaC^{14}O_3$.

Разработка некоторых этапов синтеза была проведена совместно с А. Скульским. В проведении синтеза принимала участие В. А. Скворце-ч.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
10 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Boulanger, Exp. Ann. Biochem. Med., **13**, 119 (1951). [2] F. Kögl, J. Halrstadt, T. Barendregt, Rec. Trav. Chim., **68**, 387 (1949); F. Kögl, J. Flines, Boer, Rec. Trav. Chim., **72**, 1009 (1953). [3] E. Roberts, S. Frankel, J. Biol. em., **187**, 55 (1950). [4] F. Depocas, L. Boutillier, Rev. Canad. Biol., **10**, 283 51). [5] R. Speer, A. Roberts, H. Mahler, M. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 2444 (1952). [6] R. Hendler, M. Horning, Ch. Anfinsen, Arch. Biochem. and phys., **51**, 470 (1954). [7] M. Dunn, B. Smart, C. Redemann, K. Brown, Biol. Chem., **94** 599 (1931). [8] M. Calvin, Isotopic Carbon, 1949, p. 112. [9] Т. Аниянова, Е. Андреев, ДАН, **86**, 945 (1952). [10] L. Bouveault, G. Blanc, R., **136**, 1070 (1903); **137**, 60 (1903); К. Вейганд, Методы эксперимента в органич. мии, **2**, 604 (1952). [11] Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практ. работы по органической химии, 1948. [12] J. Read, M. Williams, J. Chem. Soc. (L), **111**, 241 (1917); McDowall, J. Chem. Soc., **129**, 499 (1926). [13] W. Jacobs, M. Heidelberr, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1455 (1917). [14] Синтезы органических препаратов, **1**, 1949, . 133. [15] C. Redemann, M. Dunn, J. Biol. Chem., 130, 341 (1939); R. Loquin, Cherchez, C. R., **186**, 1360 (1928); B. Cherchez, Bull. Soc. Chem. (4) 1279, 1282 30). [16] E. Wellington, Canad. J. Chem., **30**, 581 (1952). [17] C. Marvell Stoddart, J. Org. Chem., **3**, 198 (1938).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИ

Ж. Л. ВЕРТ, М. В. КАМЕНЦЕВ, В. И. КУДРЯВЦЕВ и М. И. СОХОР

К ВОПРОСУ О ВОССТАНОВЛЕНИИ Al_2O_3 УГЛЕРОДОМ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 15 V 1957)

При исследовании восстановления TiO_2 углеродом в присутствии Al_2 в атмосфере CO нами было замечено, что убыль веса шихты свыше 16 превышала расчетную, вычисленную в предположении восстановления оки титана до карбида, и выделения соответствующего количества оки углерода по суммарной реакции:

$$TiO_2 + 3C = TiC + 2CO.$$

По-видимому, в реакцию вступает Al_2O_3.

Считается, что при нормальном давлении заметное взаимодействие Al_2 с углеродом начинается вблизи температуры плавления Al_2O_3, т. е. око 2000°([1,2]). Для начала реакции в вакууме получены значения 1560° ([3]) 1750° ([4]), причем давление газов над реакционной смесью достигает 1 ат около 1980° ([4]), что хорошо совпадает с данными ([1,2]).

Нами было исследовано взаимодействие Al_2O_3 с углеродом в двухко понентной смеси в интервале 1500—1900°, а также в смеси Al_2O_3 — C—Ti с целью устранения влияния промежуточных продуктов восстановлен TiO_2 (низших окислов и оксикарбида) на реакцию. Молярное соотношен компонентов в исследуемых смесях представлено в табл. 1.

Для экспериментов были использованы технический глинозем, в основном состоящий из корунда (Al_2O_3 97,73%, Fe_2O_3 0,16%, CaO 0,10%, SiO_2 0,22%, п. п. п. 1,71%), прокаленный нефтяной кокс (C 99,36%, зола 0,65%, ε 100,01%), окись титана «ч» (TiO_2 97,95%, п. п. п. 2,46%, ε—100,41%) и карбид титана «экстра» (TiC 95,81%, Ti 3,72%, Fe 0,33%, Si 0,07%, ε 99,93%).

Компоненты шихты измельчались, просеивались через сито № 0125 и тщательно смешивались. Для опыта бралась навеска в 2,5—3,0 г.

Таблица 1

Молярное соотношение ком нентов в исследованных смес

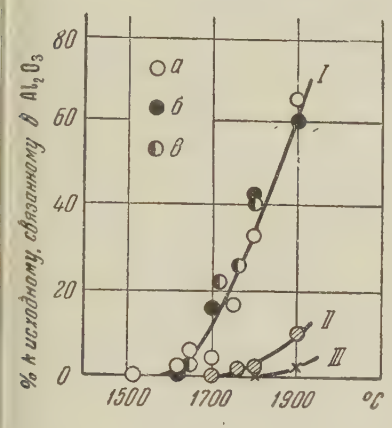
Смесь	Al_2O_3	C	TiO_2	Ti
I	1,7	6	1	—
II	1,7	6	—	—
III	1,7	6	—	1,

Эксперименты проводились в печи Таммана при горизонтальном расп ложении нагревательной трубы. В качестве реакционных сосудов служи снабженные крышками графитовые тигли, которые ставились посреди горячей зоны трубы между двумя предохранительными шайбами.

Нагрев до требуемой температуры проводился возможно быстрее (30 40 мин.). Затем, после часовой выдержки при заданных условиях, тиге выталкивался в холодную зону, где он остывал в атмосфере окиси угл рода.

Температура контролировалась по показаниям оптического пиро-етра и поддерживалась постоянной до 1750° с точностью ±15° и при 1800—900° с точностью ±30°.

Изменение состава шихты рассчитывалось по убыли веса после внесения оправок на потери при прокаливании отдельных компонентов шихты также на унос алюминия в тех случаях, когда это имело место). Пред-олагалось, что изменение в весе вызвано удалением окиси углерода, обра-зующейся в результате течения восстановительных реакций, благодаря чему можно было вычислить степень удаления кислорода, связанного с Al_2O_3. В случае шихты, содержащей TiO_2 (смесь I), подобное вычисление могло быть проведено, так как области протекания соответствующих восстановительных реакций разделены достаточно широким температурным интервалом (при 1650° в присутствии Al_2O_3 удалялось 95,5% кислорода, связанного в исходной шихте с TiO_2). В отдельной навеске определялась потеря алюминия, образование и испарение которого при проведении опыта можно было ожидать вследствие течения реакции:



ис. 1. Взаимодействие Al_2O_3 с уг-родом. *I* — убыль кислорода: *а* — l_2O_3 + C, *б* — Al_2O_3 + C + TiC, *в* — l_2O_3 + C + TiO_2; *II* — убыль алю-ния (Al_2O_3 + C); *III* — Al, раствори-мый в HCl(Al_2O_3 + C).

$$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO. \qquad (2)$$

Эта величина рассчитывалась по изменению веса после прокаливания продуктов реакции на воздухе в трубчатой печи при температуре 1100—1200° до по-тоянного веса. Предполагалось, что углерод при этом полностью вы-рит, а соединения алюминия и титана окислятся до Al_2O_3 и TiO_2.

Количество алюминия, переходящего в раствор при кипячении продук-ов восстановления в HCl, характеризовало выход оксикарбида, карбида ли нитрида алюминия.

Результаты опытов, приведенные на рис. 1, показывают, что заметное осстановление Al_2O_3 начинается выше 1600°. Соединения титана не оказы-ают влияния на процесс: точки, характеризующие убыль кислорода, свя-анного с Al_2O_3, в зависимости от температуры, для всех трех серий опытов довлетворительно укладываются на одну общую кривую.

Потеря алюминия (в виде газа) и образование карбида незначительны о сравнению с количеством удаляющегося кислорода,— это говорит о том, го процесс восстановления не описывается ни уравнением (2), ни урав-ением (3).

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4O_3 + 6CO. \qquad (3)$$

Как известно (2), не только карбид алюминия, но и промежуточные окси-арбиды и нитрид алюминия легко разлагаются кислотами.

Во всех случаях в продуктах реакции оставался свободный углерод, аличие которого было подтверждено визуально и рентгенографически.

Сопоставление количества свободного углерода и углерода, затрачен-ого на восстановление Al_2O_3 и образование карбида титана (в смеси I), химическими свойствами продукта заставляет предположить, что в про-ессе реакции образуются какие-то низшие окислы алюминия в свободном ли растворенном виде.

Были сняты порошковые рентгенограммы продуктов реакции смесей и II.

Последовательность фазовых превращений алюминийсодержащих с единений для смеси II приведена на рис. 2*. Изменения алюминийсодержащ фаз в смеси I тождественны таковым в смеси II.

Рентгеноанализ показал, что, начиная с 1650°, корунд α-Al_2O_3 частич переходит в новое соединение алюминия с гранецентрированной кубич

Таблица 2

Съемка в цилиндрической порошковой камере диаметром 68,5 мм с асимметричной закладкой пленки в фильтрованном медном излучении. Диаметр образца 0,5 мм

№№ п.п.	I	ϑ *	d, kX	hkl	a, kX
1	ср.	15° 55′	2,806	220	7,935
2	о.с.	18° 47′	2,390	311	7,928
3	о.сл.	19° 38′	2,290	222	7,932
4	с.	22° 50′	1,983	400	7,932
5	ср.-сл.	28° 22′	1,620	422	7,936
6	ср.-с.	30° 19′	1,525	333; 511	7,924
7	о.о.с.	33° 17′	1,402	440	7,931
8	сл.	37° 50′	1,255	620	7,938
9	ср.-сл.	39° 27′	1,211	533	7,940
10	сл.	42° 13′	1,145	444	7,932
11	сл.	46° 29′	1,061	642	7,939
12	ср.-с.	48° 06′	1,034	553; 731	7,942
13	ср.	50° 54′	0,9918	800	7,934
14	сл.	55° 19′	0,9360	822; 660	7,942
15	ср.	57° 08′	0,9152	555; 751	7,926
16	ср.-сл.	60° 06′	0,8867	840	7,931
17	о.сл.	65° 22′	0,8457	664	7,933
18	ср.	67° 34′	0,8317	931	7,933
19	о.с.	71° 38′	0,8100	844	7,936
				Среднее...	7,93

* С учетом поглощения рентгеновских лучей образцом.

Примечание. Для образцов №№ 1—14 $\alpha_{ср} = 1{,}5393$, для образцов №№ 15—19 $\alpha_1 = 1{,}537396$.

ской решеткой шпинельного типа. Содержание последнего увеличивает с повышением температуры за счет уменьшения количества корунда. П 1750° α-Al_2O_3 полностью исчезает, и продукт реакции после тщательно удаления углерода является однофазным и имеет структуру шпинел Макроскопически продукт представляет собой порошок белого цвета с ровато-голубоватым оттенком.

В табл. 2 приводится расчет рентгенограммы шпинельной фазы.

Определение постоянной решетки шпинели было, кроме того, проведе по линии (931) в лучах Ni—K_α ($\vartheta = 84°18'$) и оказалось $a = 7{,}93$ кX; пр сутствие соединений титана не изменяет этого значения.

Обнаруженная шпинельная фаза по типу структуры и значению пост янной решетки весьма напоминает низкотемпературную промежуточную м дификацию глинозема $\gamma = Al_2O_3$ [5]. Однако в действительности приро ее иная:

1. Значительная убыль кислорода (рис. 1) указывает на восстановлен Al_2O_3 до низшего окисла. Увеличение постоянной решетки по сравнен

* Свободный углерод, содержащийся во всех исследованных продуктах реакции, по нацело удален отмучиванием в воде.

γ-Al_2O_3 вызвано, по-видимому, более полным заполнением междуузлий кислородной решетки шпинели атомами алюминия, т. е. тоже свидетельствует о частичном восстановлении Al_2O_3.

2. Описываемая шпинельная фаза образуется из корунда, в то время как γ-Al_2O_3 является переходной модификацией от гидроокисных форм глинозема к корунду.

3. Четкие линии на рентгенограмме шпинели в отличие от размытых линий на рентгенограммах промежуточных модификаций глинозема свидетельствуют о высокой степени кристалличности исследуемой фазы.

Обнаруженная шпинель является устойчивым соединением, не разлагающимся ни в воде, ни в соляной и серной кислотах, ни на холоде, ни при длительном кипячении.

При температуре выше 1750° в продуктах реакции, кроме шпинели, обнаруживается еще одна фаза, содержание которой увеличивается с повышением температуры. Решетка ее гексагональная, подобная нитриду алюминия, с постоянными $a = 3{,}11_5$ кХ; $c = 4{,}97_5$ кХ; $\frac{c}{a} = 1{,}597$.

При 1900° продукт реакции макроскопически неоднороден: в центре — кристаллы черного цвета, снаружи — светло-серая корка. Последняя на 90% сложена гексагональной фазой.

Гексагональная фаза, так же как и шпинель, оказалась устойчивым соединением по отношению к воде, к соляной и серной кислотам — как на холоде, так и при нагревании. По свойствам гексагональная фаза отлична от неустойчивых нитрида и оксикарбидов алюминия ([2]) и аналогична надокиси Al_2O, описанной М. С. Белецким и М. В. Рапопортом ([6]).

Последовательное восстановление окислов алюминия углеродом в атмосфере CO при повышении температуры согласуется с ходом температурной кривой убыли кислорода (рис. 1).

Структура черных кристаллов, образовавшихся при 1900°, пока не расшифрована и явится предметом дальнейшего исследования.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт абразивов и шлифования

Поступило
13 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Kohlmeyer, S. Lundquist, Zs. Anorg. Chem., **260**, 268 (1949). [2] L. Foster, G. Long, M. Hunter, J. Am. Ceram. Soc., **39**, 1 (1956). [3] O. Meyer. Arch. Eisenhüttenw., **4**, 193 (1930—1931). [4] C. Prescot, W. Hinke, J. Am. Ceram, Soc., **49**, 2753 (1927). [5] Рентгеновские методы определения минералов глин, ИЛ, 1955. [6] М. С. Белецкий, М. Б. Рапопорт, ДАН, **80**, 751 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИ

В. И. ГАМАН и Л. М. КРАСИЛЬНИКОВА

К ВОПРОСУ О ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ КРЕМНЕЗЕМА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 15 V 1957)

Согласно современным представлениям стекло состоит из взаимосвя занных разнородных областей, не имеющих фазовых границ раздела. Част этих областей состоит в основном из кремнезема. Внутри этих областей су ществуют участки, в которых атомы расположены совершенно беспоря дочно (аморфная составляющая стекла), и участки с высокой степенью уп рядоченности в ближнем порядке (кристаллиты) ([1]). Наличие упорядоче ных участков доказывается наблюдавшимися в стекле низкотемпературным превращениями, инфракрасной спектроскопией, люминесценцией стекл электронографией и другими методами. Однако против опытов Н. А. Туд ровской ([2]) по исследованию температурных изменений показателя пр ломления в точках превращений (по которым в основном делалось заключ ние о наличии превращений) высказывался ряд возражений, которые ста

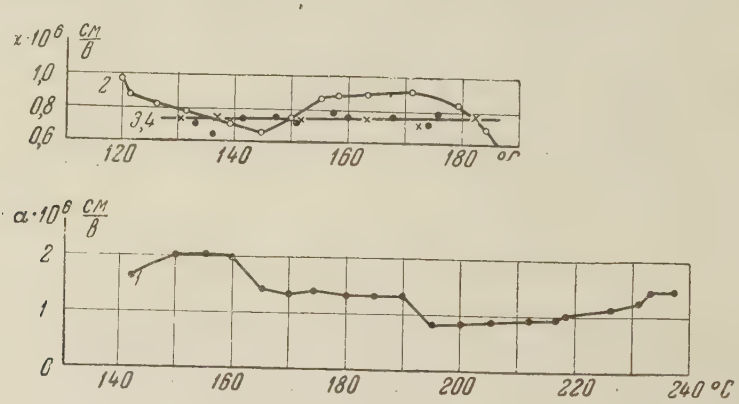


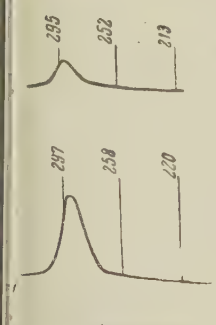
Рис. 1

вили под сомнение наличие кристаллитов в стекле в заметном количестве Все экспериментальные доказательства существования кристаллито в стекле имеют существенный недостаток — отсутствие возможности коли чественного определения кристаллитной и аморфной частей стекла.

В настоящей работе, наряду с экспериментами, поставленными специ ально для доказательства наличия кристаллитов, сделана попытка коли чественной оценки содержания их в стекле.

Как было показано А. М. Вендеровичем, В. А. Пресновым и В. И. Чер ных ([3]), для стекла коэффициент α формулы Пуля $\sigma = Ae^{\alpha E}$ являетс структурно чувствительным. Согласно теоретическому расчету, проведен ному В. А. Пресновым с одним из авторов, пулевский коэффициент дл стекла ([4]) $\alpha = \frac{3}{2}\frac{e\delta}{kT}$, где δ—длина среднего перемещения иона проводимо сти в стекле. Таким образом, наличие превращений в стекле, приводящи к изменению среднего перемещения иона проводимости, может быть за фиксировано сингулярными точками на кривой $\alpha = f(t)$. На рис. 1 предста

ны результаты измерения температурной зависимости α для боросили-тного стекла (SiO_2 70%, B_2O_3 26%, Na_2O 4%; кривая *1*) и технического екла № 82 (кривая *2*). Сингулярные точки на кривых *1* и *2* соответствуют лиморфным превращениям тридимита и кристобалита. Интересно от-тить, что связывание свободного кремнезема в стекле окислами металла иводит к исчезновению сингулярных точек (рис. 1, кривые *3*, *4*). Тер-мографические исследования стекол должны проводиться на весьма чувствительной установке, так как возможные термические эффекты невелики. Впервые сингулярные точки на термограммах для силикатных стекол наблюдались В. А. Пресновым[5]. Однако установка В. А. Преснова не позволяла делать фотоснимки термограмм, кривые снимались по точкам.



с. 2. Термограм-смесей кристо-алита с окисью юминия: *1* — 5% истобалита + 95% $_2O_3$, *2* — 2% кри-балита + 98% Al_2O_3

А. М. Вендерович разработал конструкцию новой установки с фотоэлектрическим методом регулировки температуры печи и фотографической записью термограмм. Чувствительность установки достаточно высокая. Изучая полиморфные превращения термическим методом, мы решили ввести некоторые элементы количественной оценки. С этой целью были предварительно изучены смеси кристобалита с окисью алюминия, содержащие различные количества кристобалита. На рис. 2 представлены термограммы двух таких смесей. Термограммы силикатных стекол с составами: образец № 1 — 17,5% Na_2O и 82,5% SiO_2, образец № 2 — 20% Na_2O и 80% SiO_2 приведены на рис. 3. Кривая *1* на ом рисунке представляет термограмму екла состава № 1, выдержанного предварительно при температуре 700° в течение 0 час. Кривые *2* и *3* представляют рмограммы стекол составов № 1 и № 2, ыдержанных при температуре 620° в тече-ие 50 час., и кривая *4* — термограмму екла состава № 2 после его изготовле-ия.

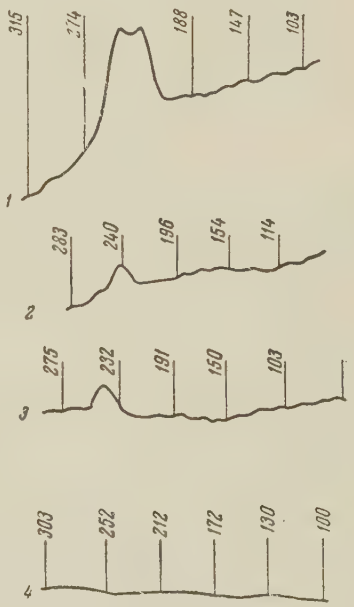


Рис. 3. Термограммы силикатных стекол: *1* — образец № 1 (см. в тексте), выдержанный при 700° 150 час.; *2*, *3* — соответственно, образцы №№ 1 и 2, выдержанные при 620° 50 час.; *4* — образец № 2 после изготовления

Приведенные результаты убедительно одтверждают известное положение о том, го выдерживание стекол при постоянной емпературе должно приводить к увеличе-ию упорядоченности в распределении ато-ов.

Кристаллиты стекла — это не просто икрообломки нормальной кристалличе-кой решетки, а значительно деформиро-анные структурные образования, только более или менее резко выраженными ертами, соответствующими нормальной ристаллической решетке. Поэтому они олжны качественно отличаться от кристал-ов, хотя их периоды повторяемости и ответствуют периодам повторяемости ристаллов. Имея в виду это положение, ряд ли можно непосредственно сравни-ать термические эффекты, наблюдаемые в месях (см. рис. 2), с теми, которые наб-юдаются в стеклах (см. рис. 3). Все же на основании приведенных дан-ых можно сделать некоторые количественные оценки.

Выводы

1. Исследованием температурной зависимости коэффициента Пуля показано наличие полиморфных температурных превращений в боросил катных и технических стеклах.

2. Связывание свободного кремнезема стекол окислами металлов пр водит к исчезновению полиморфных превращений.

3. Термографически полиморфные превращения удалось зафиксир вать только в тех стеклах, которые предварительно были выдержаны н которое время при температуре 600—700°.

4. Чувствительность термического метода оказалась недостаточной д. фиксирования полиморфных превращений в стеклах, предварительно н прогретых. Исследование же температурной зависимости коэффициента позволяет установить их наличие и в этих стеклах.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В. А. Пре нову, взявшему на себя труд по руководству работой после кончин А. М. Вендеровича.

Физико-технический институт
при Томском государственном университете
им. В. В. Куйбышева

Поступило
15 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Лебедев, Тр. ГОИ, 2, 57 (1921). [2] Н. А. Тудоровская, Изв. А СССР, ОТН, № 4, 107 (1938). [3] А. М. Вендерович, В. А. Преснов, В. И. Че н ы х, Юбил. сборн. АН СССР, посвящ. 70-летию со дня рождения акад. А. Ф. Иоффе, 19 стр. 192. [4] В. А. Преснов, В. И. Гаман, ЖТФ (в печати). [5] В. А. Преснов Тр. Сибирск. физ.-техн. инст., в. 28 (1949).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ГЕОЛОГИЯ

П. Л. БЕЗРУКОВ, И. Г. БОЙЧЕНКО, А. В. ЖИВАГО, Н. Л. ЗЕНКЕВИЧ, В. Ф. КАНАЕВ и Г. Б. УДИНЦЕВ

ОВЫЕ ДАННЫЕ О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СТРОЕНИЯ ПОДВОДНОГО РЕЛЬЕФА

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 13 V 1957)

Институт океанологии АН СССР на протяжении ряда лет проводит ис-едования рельефа дна морей, омывающих берега Советского Союза Тихого океана ([1],[2]). В работах по изучению рельефа дна морей Европей-ой части СССР участвует Институт географии АН СССР. Некоторые ра-ты ведутся двумя институтами совместно. В самые последние годы эти следования охватывают все бо́льшие пространства Мирового океана. атериалы исследований рельефа дна морей и океанов, собранные в со-тских экспедициях, главным образом на «Витязе», а также опублико-нные материалы новейших зарубежных экспедиций позволяют подойти характеристике некоторых основных черт строения подводного рельефа, нее малоизвестных, либо недооценивавшихся. Новые данные позволяют очнить представления о границах таких крупнейших морфологических ластей или форм первого порядка, как подводные окраины материков, на материкового склона, ложе океана; выявить закономерности распо-жения крупных форм рельефа (форм второго порядка), а также ха-актер связей в распределении малых форм.

В прибрежных и относительно мелководных районах почти повсемест-е распространение имеет выровненная поверхность дна, обладающая райне малыми уклонами в сторону открытого моря. Она ограничена более и менее резким перегибом поверхности дна, с переходом, как правило более расчлененной поверхности. Глубина этого перегиба, т. е. внешнего рая выравненной поверхности, колеблется в довольно широких пределах, обычно не превышает 300 м и в среднем равна 130 м. В сторону океана а выравненная поверхность сменяется либо поверхностью подводной раины материка, рассматриваемой как продолжение субаэральной ма-риковой поверхности и характеризующейся также небольшими укло-ми, но более сложным рельефом малых форм, либо зоной материкового лона со свойственными ей значительными уклонами дна и весьма слож-м рельефом. Ширина выравненной поверхности прибрежного мелководья ее уклоны существенно зависят от того, сопряжена ли эта поверхность подводной окраиной материка или непосредственно с зоной материкового лона. В первом случае уклоны этой поверхности крайне незначительны, ширина достигает нескольких десятков и сотен километров. Во втором учае ширина выравненной поверхности обычно не превышает нескольких илометров или двух-трех десятков километров при несколько бо́льших клонах.

Обращаясь за примерами к наиболее изученным морям, можно указать районы обширных выравненных мелководий в северо-восточной части рингова моря, в северных частях Охотского и Японского морей, как на учаи, связанные с сопряжением выравненной поверхности мелководья подводными окраинами материков. Несравненно меньше ширина выров-

ненной поверхности мелководья в тех районах, где она граничит непосре
ственно с зоной материкового склона, например у берегов Корякско
хребта, Восточной Камчатки, Курильских островов, Южного Приморь
Такая зависимость заставляет рассматривать выравненную поверхнос
мелководья как выработанную в пределах более древних, первичных п
верхностей либо подводной окраины материка, либо зоны материково
склона и отражающую основные особенности этих первичных поверхн
стей. Происхождение выравненной поверхности мелководья следует св
зывать с абразионно-аккумулятивным выравниванием, происходивш
в процессе миграции зоны волнового воздействия при эвстатическом по
нятии уровня океана в послеледниковое время. Новые данные о морфолог
внешнего края выравненной поверхности мелководья показывают, что
повсеместно четко выражен, и подтверждают представление об абразионн
аккумулятивном происхождении этой поверхности ([3],[4]).

Поверхности подводных окраин материков в ряде случаев занима
в относительно мелководных областях Мирового океана обширные пр
странства. Как правило, они представляют собой почти непосредственн
продолжение прибрежных равнин суши, отделяясь от них лишь полос
выравненного мелководья, выработанного в пределах их затопленной час
Поверхность подводных окраин материков обладает относительно сложн
рельефом малых форм субаэрального (эрозионно-денудационного) про
хождения. Нахождение этих форм рельефа на современных глубинах о
ясняется в одних случаях региональными опусканиями, в других — ди
ференцированными погружениями глыб, на которые была раздробле
окраина материка. Ширина подводных окраин материков меняется в зн
чительных пределах. Глубина погружения их также подвержена больш
колебаниям; отдельные участки находятся на глубинах порядка 1000
1500 м.

В качестве примеров хорошо изученных подводных окраин матери
могут быть указаны области дна северо-восточной части Берингова мо
центральной части Охотского моря, северной части Японского моря, бо
шей части Баренцова моря и других арктических морей СССР.

В свете новых данных необходимо четко различать в пределах отно
тельных мелководий Мирового океана два вышеописанных типа поверх
стей, существенно отличающихся как по морфологическим особенност
так и по генезису. Прежние представления о подводном рельефе мелко
дий Мирового океана были слишком схематичными из-за недостатка с
дений о характере малых форм рельефа и не позволяли выделять выр
ненную поверхность прибрежных мелководий на фоне подводных окра
материков. В связи с этим применение терминов материковая отмель и
териковый шельф было также недостаточно четким. Представляется св
временным уточнение терминологии для мелководий Мирового океана.

Зона перехода от поверхности материков к ложу океанов обладает ве
ма сложным строением, что недавно было отмечено в работе В. Е. Ха
и Е. Е. Милановского ([5]). Материалы новейших исследований подводн
рельефа показывают, что случаи простого крутого уступа далеко не
часты и типичны, как это казалось ранее. Чаще всего переходная зона
рактеризуется сложным рельефом: сочетанием крутых уступов и отно
тельно пологих ступеней, горных хребтов, возвышенностей, глубоких
лин и котловин. Поэтому термин материковый склон не вполне верно
ражает основные черты этой зоны; правильнее ее называть зоной мате
кового склона. Ширина зоны материкового склона нередко измеряе
многими сотнями километров. Примеры зоны материкового склона со сл
ным строением поверхности дна многочисленны. Крайнюю степень сл
ности представляют окраинные моря западной части Тихого океана
также такие моря, как Карибское, Скоттия, Яванское, отчленечные от л
океана островными дугами и глубоководными желобами. Проще строе

поверхности дна зоны материкового склона в тех случаях, когда островные дуги и глубоководные желоба отсутствуют, но поверхность дна все же осложнена подводными хребтами, возвышенностями, котловинами, долинами. Таковы, например, участки зоны материкового склона у западных берегов Северной Америки, значительные пространства Северной Атлантики, ряд участков зоны материкового склона у берегов Антарктиды и в Северном Ледовитом океане. Реже зона материкового склона имеет относительно простое строение поверхности дна, как, например, у восточных берегов США, у западных берегов Африки.

Верхний край зоны материкового склона, или, вернее, его морфологического выражения, соответствует либо внешнему краю выработанной в пределах этой зоны выравненной поверхности прибрежного мелководья, либо внешнему краю подводной окраины материка. В некоторых случаях поверхность подводной окраины материка отделена от основной поверхности материка не только полосой выравненного мелководья, но и относительно крутыми уступами; в таких случаях можно говорить о вовлечении окраины материка в развитие зоны материкового склона. Примером может служить погруженная на глубины более 1000 м и отделенная местами от основной поверхности окраины материка крутыми уступами центральная область Охотского моря. По всей совокупности морфологических особенностей, по геологическим связям и по геофизическим данным центральная часть Охотского моря относится к окраине материка Азии, но вместе с тем положение ее на столь значительных глубинах заставляет рассматривать ее как часть материковой окраины, раздробленной и вовлеченной в развитие зоны материкового склона (6).

Нижний край зоны материкового склона определяется довольно четко перегибом поверхности дна при переходе к ложу океана или еще более резким перегибом при переходе к плоской поверхности дна глубоководных океанических желобов, приуроченных в ряде районов к подножью материкового склона.

Ложе океанов характеризуется значительным разнообразием форм и типов рельефа. Наряду с обширными равнинами здесь широко распространены возвышенности, горные хребты и обособленные горы. Весьма характерны для ложа океанов некоторые крупные формы рельефа, обладающие поистине планетарными масштабами; это огромные горные сооружения, типа подводного Гавайского хребта или Срединно-Атлантического хребта, и зоны разломов, подобные тем, которые в последнее время обнаружены на поверхности ложа Тихого океана.

Для крупных форм рельефа (форм второго порядка), развитых повсеместно как в пределах ложа океана, так и в пределах зоны материкового склона и окраин материков, отмечаются следующие закономерности. Продолжения крупных форм рельефа суши плохо прослеживаются в пределах выравненной поверхности прибрежного мелководья, хотя в то же время заметно отражаются на очертаниях ее внешнего края. Более ярко проявляется связь крупных форм рельефа суши с формами подводной окраины материка. Особенно же яркой оказывается связь надводных и подводных крупных форм рельефа в зоне материкового склона.

Вместе с тем крупные формы рельефа зоны материкового склона в ряде случаев обнаруживают связь с формами рельефа ложа океана и могут рассматриваться как их непосредственное продолжение. Например, продолжением океанического горного сооружения Идзу-Бонинской островной гряды можно считать горные хребты восточной части о. Хонсю, а продолжение подводного Гавайского хребта можно видеть в подводном хребте Ширшова в Беринговом море. Однако в сторону суши такие формы рельефа не выходят за пределы зоны материкового склона и лишь в редких случаях проникают на окраины материков, как это можно видеть для зон поверхностных нарушений в восточной части Тихого океана (7). В подавляющем

же большинстве случаев имеющиеся материалы исключают возможност говорить о непосредственном продолжении крупных форм рельефа из об ласти материков в область ложа океана и наоборот.

Все многообразие малых форм рельефа дна, известное по материала новейших исследований, может быть объединено в несколько крупны групп, ассоциируемых с рельефообразующей деятельностью таких важне ших процессов, как морское волнение, глубинные и придонные течени вулканизм, тектонические движения. На фоне всех этих процессов прои ходит осадконакопление, протекающее, в зависимости от гидродинамич ской обстановки, в различных районах по-разному и приводящее к тем или иным преобразованиям первичного рельефа. При доминирующей рол современного осадконакопления развиваются по крайней мере три разли ных типа рельефа малых форм: 1) рельеф, в развитии которого сохраняют длительное время черты первичного рельефа, облекаемого плащом оса ков с равномерной мощностью слоев; 2) рельеф выравниваемый, связанны с заполнением первичных неровностей, при увеличении мощности сло осадков в понижениях и 3) рельеф выравненный, характеризующийся п рекрытием осадками всех неровностей первичного рельефа, при резком ув личении мощности слоев в понижениях и разрыве слоев на возвышения первичного рельефа.

Существование и развитие того или иного генетического типа рельеф малых форм контролируется отнюдь не глубиной, а сложной и закономе ной взаимосвязью форм рельефа первого и второго порядков с особенностям динамики водной толщи и осадконакопления. Единственное исключени представляет абразионно-аккумулятивный тип рельефа, ограниченны в своем распространении глубиной воздействия волн на дно, равной пр мерно 50 м. Все остальные генетические типы рельефа малых форм распр странены повсеместно и встречаются в самых различных сочетаниях с фо мами первого и второго порядка, не обнаруживая исключительной свя с той или иной формой или с какими-то определенными глубинами.

Описанные закономерные черты подводного рельефа, устанавливаем по материалам новейших исследований, были положены в основу при ра работке генетической классификации и легенды геоморфологических ка составленных для ряда морей и участков океанов в Институте океанологи и в Институте географии АН СССР, и в частности при составлении легенд и геоморфологической карты морей, омывающих берега Советского Союз подготовленной в Институте географии АН СССР.

Институт океанологии,
Институт географии
Академии наук СССР

Поступило
11 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. Л. Безруков, Г. Б. Удинцев, ДАН, **91**, № 2 (1953). [2] Л. А. Зенк вич, Изв. АН СССР, сер. географич., № 4 (1956). [3] R. Dietz, H. Menard, Bu Am. Ass. Petrol. Geol., **35**, № 9 (1951). [4] G. B. Oudintsev, Resumes de los traba presentados 20 Congreso geologico international, Mexico, 1956. [5] В. Е. Хаин, Е. В. М лановский, Бюлл. МОИП, отд. геол., **31**, № 3 и 4 (1956). [6] Г. Б. Удинце Тр. Инст. океанол. АН СССР, **12** (1955). [7] H. Menard, Bull. Geol. Soc. Am., **66**, N (1953).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ГЕОЛОГИЯ

В. А. ГРОССГЕЙМ и П. А. МЧЕДЛИШВИЛИ

ПЕРВАЯ НАХОДКА ПЛИОЦЕНОВОЙ ФЛОРЫ НА СЕВЕРНОМ КАВКАЗЕ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 11 V 1957)

Плиоценовые отложения восточной Кубани изучены еще очень плохо. Стратиграфия плиоцена для районов, расположенных западнее р. Пшиш, до сих пор еще не разработана. Это объясняется, с одной стороны, очень плохой обнаженностью полосы развития плиоцена, а с другой — отсутствием палеонтологических остатков в породах этого возраста.

Летом 1956 г. было обнаружено новое крупное обнажение коренных пород, которое по стратиграфическому положению отвечает средней части плиоцена. Обнажение это расположено около дороги, ведущей из г. Лабинска в стан. Ярославскую, в месте, где она поднимается из долины р. Лабы на водораздел.

В основании разреза залегают рыхлые серые среднезернистые пески, без видимой текстуры, с прослоем косослойчатого гравелита в кровле. Видимая мощность песков около 1 м.

Выше по разрезу располагается пачка чередования голубовато-серых, в выветрелом виде сизых и палевых жирных неизвестковистых глин с коричневатыми рыхлыми песками и линзовидно залегающими гравелитами. В глинах обнаружена обильная листовая флора хорошей сохранности. Мощность пачки около 1 м.

Над этой пачкой следует чередование песков и гравелитов. Последние чаще всего залегают линзовидно и не превышают немногих десятков сантиметров по мощности. Пески и гравелиты чаще всего косослойчаты. Прослои глин редки и тонки. В верхах пачки отмечен пласт мелкого конгломерата. Видимая мощность этой пачки, перекрытой террасовыми галечниками, достигает 10,5 м.

Обилие косослойчатых текстур указывает на то, что описанные осадки образовались в субаквальной обстановке. 36 замеров показали очень четкую ориентировку наклонов серий косых слойков в северные румбы (СЗ 345°—СВ 22°, с углами наклонов 10—30°, чаще 20—23°). Таким образом, можно сделать вывод, что течение, принесшее обломочный материал, было направлено с юга на север. Грубозернистость осадков скорее всего указывает, что источник сноса располагался в сравнительной близости к югу от описанного обнажения. О близости суши свидетельствует и обилие растительных остатков хорошей сохранности.

Среди последних были определены Populus mutabilis Heer, Populus sp., Pterocarya castaneaefolia (Goepp.) Menz., Carpinus betulus L., Alnus glutinosa Gaerth., A. incana Willd., Alnus sp. (мелколистные формы), Alnus (aut Corylus) sp., Fagus orientalis Lipsky, Ulmus carpinoides Goepp., U. effusa Willd., U. pumila Pal., Ulmus sp., Liquidambar europaeum A. Br., Rosa sp., Cassia phaseolites Ung., Acer pubescens (Franch) Emer., Sapindus heliconius Ung.

Настоящий флористический комплекс в целом отражает условия субтропического климата, на что указывает наличие ряда вечнозеленых дву-

дольных растений. Такому выводу не противоречит преобладающая рол листопадных растений. Все они являются теплолюбивыми формами, ха рактерными для субтропических или близких к ним ископаемых флористи ческих комплексов. В настоящее время большинство из них произрастае на Кавказе.

По общему видовому составу рассматриваемая флора обнаруживае наибольшее сходство с куяльницкой флорой, остатки которой известн лишь из южной части Западной Грузии ([1]). Общими являются 7 форм: Ca pinus, Alnus (2 вида), Fagus, Ulmus (2 вида) и Acer. Однако по экологи ческому типу сравниваемые флоры различаются. Флора Лабы имеет боле теплолюбивый характер. Это обстоятельство явно подчеркивает боле древний возраст флоры Лабы, что выявляется также и анализом ее состава

Во флоре Лабы, помимо общих с куяльницкими, встречаются 4 формы Populus, Fagus, Cassia и Sapindus,— свойственные киммерийским флора Западной Грузии ([2]). Другие растения в Западной Грузии не встречаютс выше мэотического (Liquidambar) или понтического (Pterocarya) ярусо ([3, 4]). Последние две формы, правда, не могут иметь какого-либо значени в детализации возраста флоры Лабы; их отсутствие в более молодых слоя Закавказья следует объяснить неполнотой геологической летописи или не достаточной изученностью осадков плиоцена, так как Pterocarya и в настоя щее время произрастает в Закавказье, а Liquidambar—в Турции. В цело же приведенный выше статистический анализ ясно указывает на проме жуточный, переходный характер флоры Лабы между киммерийскими куяльницкими флорами, что явно подчеркивается и ее общим экологи ческим обликом.

Учитывая наличие в куяльницкий век холодного климата на Северно Кавказе ([5]), мы должны совершенно исключить верхнеплиоценовый (куяль ницкий) возраст флоры Лабы. Иначе трудно представить одновременно произрастание более теплолюбивой флоры на севере (р. Лаба) и менее те плолюбивой — на юге (Западная Грузия). Поэтому представляется не сомненным более древний возраст рассматриваемой флоры, скорее всег верхнекиммерийский.

Отнесение ее к более древним горизонтам киммерийского яруса исклю чается в связи с новыми данными Н. Д. Мчедлишвили по спорово-пыль цевым комплексам киммерийских отложений. Согласно этим данным, среднекиммерийский век на Северном Кавказе существовал более жар кий и более влажный климат, чем во время произрастания флоры Лабы Поэтому следует предполагать, что с конца среднего киммерия началос постепенное похолодание, и такую направленность изменения климат в верхнем киммерии отражает флора Лабы.

Краснодарский
филиал Всесоюзного нефтегазового научно-
исследовательского института и
Сектор палеобиологии
Академии наук ГрузССР

Поступило
9 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Мчедлишвили, Тез. докл. 1 научной сессии сектора палеобиологи АНГрузССР, 1954. [2] П. А. Мчедлишвили, Бюлл. МОИП, отд. геол., № 1 (1954 [3] П. А. Мчедлишвили, ДАН, **107**, № 6 (1956). [4] П. А. Мчедлишвили ДАН, **96**, № 1 (1954). [5] А. Г. Эберзин, Стратиграфия СССР, **12** (1940).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ПЕТРОГРАФИЯ

А. У. ЛИТВИНЕНКО и М. Т. КУЧЕРЕНКО

ОЛИТОВЫЕ СИДЕРИТО-ШАМОЗИТОВЫЕ РУДЫ В ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 3 V 1957)

Юрские отложения на территории Днепровско-Донецкой впадины пользуются довольно широким распространением, но на большей ее части скрыты под вышележащими мезозойскими и кайнозойскими осадочными образованиями и потому еще недостаточно хорошо изучены. В последнее время юрские отложения пересечены многими буровыми скважинами Украинского геологического управления и треста «Укруглегеология» на юго-западном борту Днепровско-Донецкой впадины.

При просмотре керна из скважин, пройденных в Ново-Московском и Юрьевском районах Днепропетровской области, в нижней части разреза юрских отложений, относящихся к среднему лейасу — аалену, обнаружены железистые породы, в большей или меньшей степени обогащенные оолитами. Мощность слоя железистых пород изменяется от 27 м на западе до 3—9 м на востоке. Глубина залегания их изменяется, соответственно, от 100—130 до 215—300 м. Залегание этих пород носит трансгрессивный характер. У села Вольное (Новомосковский район, скв. № 773) железистые породы подстилаются слоем конгломерата мощностью 1,15 м, состоящего из галек кремния и кварца различной степени окатанности, залегающего непосредственно на песчано-глинистых отложениях триаса. Далее к востоку на расстоянии 25 км, в скважине № 1564 (с. Васильевка), пласт железистой породы залегает на темно-серой песчаной глине мощностью 12 м, подстилаемый конгломератом и гравелистым песчаником, относимыми условно к триасу. Еще далее к востоку, в Юрьевском районе, железистые породы в скв. № 4264 отделены от триасовых отложений 26-метровой толщей темно-серых глин. Покрываются железистые породы темно-серыми глинами или мелкозернистыми песчаниками, содержащими обломки раковин морской фауны.

Как показали проведенные нами исследования, железистые отложения представлены тремя основными типами: 1) мелко-оолитовой сидерито-шамозитовой рудой; 2) сидеритом; 3) железистыми песчаниками. Выделенные типы железистых образований переслаиваются между собой, но нередко каждый из них (кроме второго) составляет и самостоятельные довольно мощные пласты.

Мелко-оолитовая сидерито-шамозитовая руда. Макроскопически это темно-зеленая руда мелко-оолитового сложения с прослойками микрозернистого карбоната (сидерита) и глины. Оолиты довольно крепкие, размер их не превышает 1 мм. Преобладающими являются оолиты размером 0,5 мм и менее. По окраске различаются оолиты темно-зеленые (матовые) и почти черные с гладкой блестящей поверхностью. Среди оолитов встречаются угловатые и хорошо окатанные зерна кварца величиной до 2—3 мм, обломки кремния и раковин пелециод, изредка окатанные обломки оолитовой руды размером до 2 мм. Во многих образцах при размокании руды оолиты легко освобождаются от цемента и могут быть отмыты. Механический анализ руды показал содержание фракций размером 0,5—2 мм 17—19%;

0,1—0,5 мм 58—63%; 0,01—0,1 мм 16—17%; < 0,01 мм 2—6,5%. Удельный вес шамозитовой руды — 2,82. В шлифах руда состоит в основном из шамозитовых оолитов размером 0,1—0,6 мм с отчетливо выраженным концентрическим строением, их обломков, шамозитовых зерен (бобовин), лишенных концентрической слоистости, и некоторого количества окатанных и неокатанных зерен кварца, обломков панцырей и игл морских ежей, обломков раковин пелециод, цементирующихся глинистым или сидерито-шамозитовым веществом, присутствующим всегда в подчиненном количестве. Оолиты часто сплющенные. Преобладающей формой оолитов является эллипсоидальная. Реже наблюдаются оолиты сферической формы, еще реже яйцевидной и почковидной. В большинстве оолитов отчетливо наблюдается внутреннее ядро, представленное обломками карбоната, кварца, мелкими целыми шамозитовыми оолитами более ранней генерации и их обломками, округлыми выделениями гелевидного и раскристаллизованного мелкочешуйчатого шамозита, и обволакивающие его шамозитовые концентры толщиной от 0,001 до 0,005 мм (рис. 1 и 2). В одних оолитах покрывающая ядро оболочка составляет около $^1/_3$—$^1/_4$ их радиуса и состоит из 30—60 концентров.

В других оолитах она довольно тонкая и состоит всего из нескольких концентров, обволакивающих ядро. Наконец, встречаются оолиты, у которых ядро не выражено, и концентрическое сложение оолита более или менее отчетливо наблюдается в центральной его части так же, как и в периферической. Ядра располагаются не всегда в центре оолитов; иногда в оолите несколько ядер. Встречаются сложные оолиты, у которых два или больше оолитов облечены в общие наружные концентраты.

Присутствие почти шарообразных по форме оолитов, имеющих внутри в качестве ядер два отдельных эллипсоидальных приплюснутых оолита, свидетельствует о том, что эллипсоидальная форма у оолитов возникла еще в момент накопления рудных осадков и формирования рудного пласта, в период формирования самих оолитов, до покрытия рудного пласта надрудными осадками, и, вероятно, обусловлена физико-механическими особенностями илистых осадков, в которых образовались оолиты (рис. 3).

Нередко форма оолитов определяется формой ядра. В тех случаях, когда оолитовое ядро не окатано и имеет острые выступы, внутренние концентры «залечивают» углубления на поверхности ядра, прерывая в местах выступов, и только после сглаживания неровностей ядра становятся непрерывными. Такое же залечивание неровностей поверхности наблюдается иногда и в присутствующих в цементе обломках оолитов, в результате чего происходит восстановление первоначальной формы оолитов.

Цвет шамозита, слагающего оолиты, преимущественно зеленый. В подавляющем большинстве оолитов внешние концентры зеленые, в то время как отдельные внутренние зоны концентров и ядра имеют иногда бурова-желтую до темно-бурой окраску. Это, а также наличие в руде обломков оолитов и руды и переотложенных целых оолитов с блестящей полированной поверхностью свидетельствует о том, что в период накопления железистых осадков временами происходило изменение физико-химических и гидродинамических условий морского бассейна, накоплявшиеся железистые осадки подвергались перемыву, и шамозитовые оолиты, возникшие в условиях восстановительной зоны, окисляясь, приобретали желтоватую и буроватую окраску. В дальнейшем при смене геохимических условий шамозитовое вещество внешних концентров снова испытывало воздействие восстановительных процессов и могло приобретать зеленую окраску.

Слагающий оолиты описываемых руд шамозит имеет тонкочешуйчатое строение. При скрещенных николях окраска его серо-зеленая до черной. Во многих оолитах при скрещенных николях наблюдается темный крест, не меняющий своего положения при вращении столика. Некоторые оолиты

при скрещенных николях при вращении столика микроскопа остаются темными, что свидетельствует о коллоидном характере шамозита.

Показатель преломления вещества, слагающего концентры оолитов, колеблется в пределах 1,620—1,680. Повышенные показатели преломления характерны для окисленного шамозита буроватых концентров. Химической состав (в %) шамозитовой руды и выделенных шамозитовых оолитов приведен в табл. 1.

Таблица 1*

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	SO_3	P_2O_5	Потери при прокаливв.	H_2O	Сумма
руда	28,92	8,82	26,67	14,93	0,56	2,02	1,18	0,53	1,10	0,414	10,82	4,06	100,024
оолиты (без цемента)	26,26	13,75	28,18	14,28	0,52	1,46	1,32	0,44	—	0,60	7,76	5,20	99,77

* Аналитик Е. В. Ишкова.

Приведенный химический анализ, а также результаты рентгенометрического и термического анализов позволяют относить вещество, слагающее оолиты, к шамозиту.

Цемент руды базальный либо выполнения пор, изредка — цемент соприкосновения; по составу шамозитовый, шамозито-глинистый, шамозито-сидеритовый, сидеритовый. Шамозит цемента мелкочешуйчатый или телевидный, иногда замещает кварц по краям и по трещинам в зернах. Сидерит распределен в цементе неравномерно и повсеместно замещает шамозит.

Иногда он образует сплошные каемки вокруг шамозитовых оолитов и имеет сферолитовое строение или образует в шамозитовом цементе прожилки толщиной 0,08—0,1 мм.

С и д е р и т. Среди описанных мелко-оолитовых сидерито-шамозитовых руд, а также в железистых песчаниках встречаются прослойки и отдельные конкреции размером до 15 см сидерита микрозернистого строения. В сидерите нередко наблюдаются включения шамозитовых оолитов, округлые зерна пирита, обломки раковин пелеципод, панцырей и игл ежей. Химический состав сидеритовых конкреций и прослойков не постоянный. Содержание FeO составляет 26,8—31%, MnO 1—1,7%, CaO до 7%, MgO 1,6—2,5, Fe_2O_3 9,1—14,2%, P_2O_5 0,5—2,6%, SO_3 до 0,76%. Нерастворимый остаток составляет 15—26%.

Ж е л е з и с т ы е п е с ч а н и к и. Обычно это средне- либо мелкозернистые песчаники с содержанием фракций $>$ 2,0 мм 0—5%, 0,5—2,0 мм 3—23%, 0,1—0,5 мм 33—64%, 0,01—0,1 мм 3—24%, $<$ 0,01 мм 4—16%. Терригенные зерна представлены преимущественно кварцем. Изредка встречаются зерна микроклина, биотита и единичные зерна турмалина. В некоторых прослойках в значительном количестве присутствуют обломки раковин пелеципод. Постоянной составной частью песчаников являются шамозитовые оолиты, составляющие до 15—20% от всей массы породы. Размер оолитов 0,1—0,5 мм, иногда до 0,7 мм; поверхность темноокрашенная, полированная, блестящая. По своему строению они аналогичны охарактеризованным выше оолитам руды. Цемент песчаников базальный, местами заполнения пор, по составу карбонатный, шамозито-сидеритовый или сидерито-глинистый. Сидерит цемента имеет сферолитовое строение и повсеместно разъедает и замещает зерна кварца и обломки раковин. Как показали микроскопические, термические и химические исследования, кроме сидерита, в железистом песчанике встречаются конкреции микрозернистого кальцита, в котором густо рассеяны буроватые микросферолитовые зерна

сидерита, обломки игл и панцырей ежей, пленочные и глобулярные выдел
ния пирита.

В исследованном районе установлено уменьшение в восточном направл
нии мощности железистых пород и крупности зерен терригенного материал
а также увеличение роли среди железистых осадков рудообразующих ка
бонатов, что свидетельствует об изменении в этом направлении фациальны
условий образования железистых пород.

Значительное площадное распространение железистых пород юрско
возраста на северном склоне Украинского кристаллического массива з
служивает особенного внимания, так как юрский период, как это было пок
зано Н. М. Страховым (1), относится к железорудной эпохе первого ранг
В этот период, главным образом в нижне- и среднеюрское время, в Запа
ной Европе были сформированы громадные массы морских оолитовы
«минеттовых» руд, а также многие месторождения Советского Союза.

При проведении дальнейших буровых работ необходимо учитывать во
можность обнаружения оолитовых сидерито-шамозитовых руд в юрско
осадочной толще как в Новомосковском районе, так и в других районах
юго-западного борта Днепровско-Донецкой впадины, в том числе в Петр
ковском районе Днепропетровской области.

Научно-исследовательский геологический институт
Днепропетровского государственного университета

Поступило
28 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. М. Страхов, Тр. Инст. геол. наук, в. 73, геол. сер., № 22 (1947).

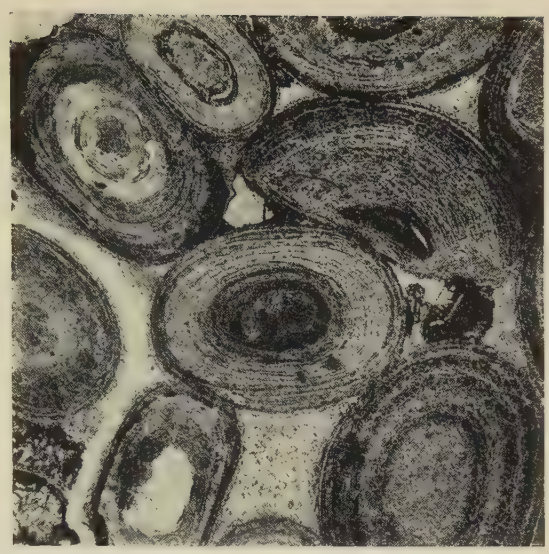


Рис. 1. Шамозитовые оолиты и обломок оолита в сидерито-шамозитовом цементе. Скважина № 733, 50×

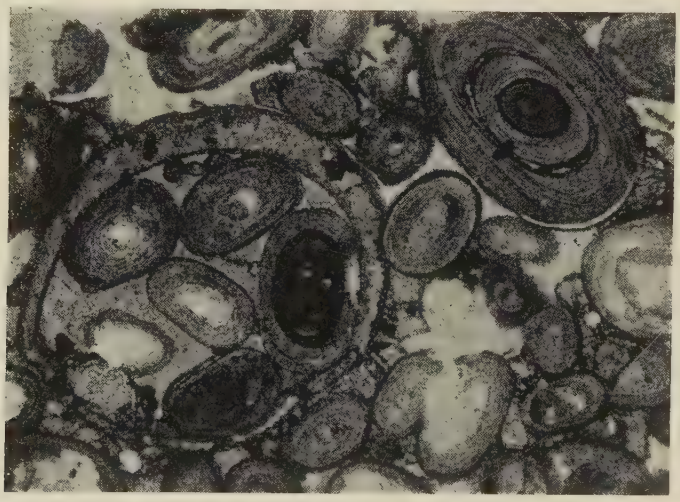


Рис. 2. Шамозитовые оолиты и обломок оолитовой руды с каемкой шамозита в сидерито-шамозитовом цементе. В некоторых оолитах ядро представлено зерном кварца (белое). Скважина № 733, 50×

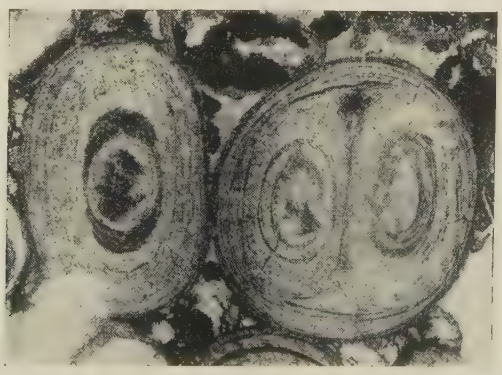


Рис. 3. Сложный шамозитовый оолит с двумя приплюснутыми оолитами в ядре. Скважина № 733, 50×

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ПЕТРОГРАФИЯ

М. И. ЮДИН

О ПРИРОДЕ ПОЛОСЧАТЫХ И ПТИГМАТИТОВЫХ ТЕКСТУР ГИПЕРБАЗИТОВ хр. БОРУС

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 5 III 1957)

В 1955 г. автором при изучении ультраосновных пород хр. Борус (п. Саян) были обнаружены свежие почти не затронутые серпентинизацией гипербазиты, характеризующиеся широким развитием в них полосчатых текстур. Последние имеют большое морфологическое и генетическое родство с псевдоптигматитовыми текстурами гранитизированных пород (птигматитов, подробно описанных в работе Н. Г. Судовникова (4)). В ультраосновных породах, насколько нам известно, подобные образования никем не отмечались.

Полосчатость нам приходилось наблюдать как в скальных обнажениях, так и в глыбах курума. По количественному соотношению пород, образующих полосы, и их минералогическому составу выделяется два типа полосчатых текстур. Первый из них микроскопически характеризуется наличием в сильно оталькованном пироксените параллельной системы оливиновых жилок. Полосы оталькованного пироксенита представляются пепельно-серыми и наиболее широкими. Мощность их колеблется от 4 до 10 см, иногда больше. Они составляют как бы основу, на которой в виде системы параллельных жилок шириной от 0,5 мм до 4 см, видны черные полосы, состоящие из совершенно свежего оливина. На неровном изломе породы границы полос кажутся прямолинейными и резкими. Однако взаимоотношения их лучше проявляются на пришлифованной поверхности. Как видно на рис. 1, контуры границ имеют очень сложные очертания, что указывает на неровную поверхность контакта. Со стороны черных оливиновых полосок в серые полосы оталькованного пироксенита отходят многочисленные апофизы с тонкими жилковидными ответвлениями. На правом конце снимка черной полосе видны многочисленные серые пятна. Это участки оталькованного пироксенита оказались внутри оливиновых полос.

Под микроскопом минералогический состав светлых полос следующий: тальк (60—70%), ромбический пироксен (20—25%), в виде примеси оливин и хромшпинелиды, иногда тремолит. Пироксен часто обнаруживает двойниковую штриховку. Погасание его обычно прямое, иногда наблюдаются склонения до 4—8°, редко до 14°; $N_g - N_p = 0{,}010$, $2V$ меняется от +82 до 86°, что позволяет отнести его к энстатиту с содержанием ортоферросилита от 8 до 10%. Проявляется он в форме реликтов, находящихся в тонкочешуйчатом тальковом агрегате. Причем замещение его тальком и оливином наблюдается как с краев зерен, так и по трещинам спайности. В последнем случае нередко возникает система параллельных микроскопических жилок. Характерно, что такие жилки часто обнаруживают зональное строение. Посредине жилки виден след трещин спайности, с той и другой стороны его зона мелкозернистого оливина, далее в сторону пироксена такая же по ширине, но значительно более широкая вторая тальковая зона, а затем незамещенный пироксен (рис. 2). Эти наблюдения хорошо согласуются с результатами эксперимента. Н. Л. Боуэн и Р. Ф. Туттл (1), изучив систему MgO— SiO_2 —

H_2O, показали, что энстатит при избытке MgO в системе при температу 525° и давлении 1054,5 кГ/см² замещается тальком и оливином, а при тем ратуре 725°, давлении 1546,6 кГ/см² и выносе из системы SiO_2 переход в форстерит.

Оливин совершенно свежий, несерпентинизированный, встречает в виде мелких зерен, которые между реликтами пироксена обычно образу скопления с отходящими от них жилками, проникающими в глубь криста лов пироксена. Состав оливина, судя по углу оптических осей (+84°), с ласно диаграмме Полдерваарта (5) соответствует почти чистому форстерит

Черные полосы состоят почти из одного оливина. В виде примеси встр чаются хромшпинелиды, пироксен и тальк. Пироксен, как показыва оптические свойства, тот же самый, что и в серых полосках. Проявляется в виде мелких неправильных зерен, имеющих форму реликтов. Соседн зерна пироксена, разделенные друг от друга тальком и оливином, очень час имеют одинаковую оптическую ориентировку, указывающую на то, что о являются частями одного крупного кристалла. Таким образом, взаимоо ношения пироксена и оливина в черных полосках те же, что и в серых п лосках, меняются лишь количественные соотношения минералов. За сч уменьшения количества пироксена и талька в черных полосках резко увел чивается содержание оливина. Тальк окаймляет реликты пироксена в ви узких каемок, отделяя пироксен от оливина. Но нередко можно наблюда непосредственное замещение пироксена оливином и в этом случае заметн количеств талька на границе зерен пироксена и оливина не образуется.

Тремолит встречается редко. В одном шлифе из контакта серой и черн полосок наблюдался кристалл тремолита, срезанный плоскостью шлифа пе пендикулярно граням призмы и окруженный с трех сторон зерном оливин т. е. тремолит представляется идиоморфным по отношению к оливин Отчетливо выраженный идиоморфизм тремолита к оливину отмечал А. Н. Заварицким (2) и О. Баклундом в аналогичных по составу пород Урала. На основании этого Баклунд считал тремолит первичным минер лом, образовавшимся раньше оливина.

Второй тип полосчатости представляется в виде чередования широк темно-зеленовато-серых, часто с желтоватым оттенком полос дунитово состава с более узкими темно-серыми или черными полосами, состоящими пироксена. Последние обычно имеют вид параллельной системы «жило шириною от 2 до 4 см, редко 30—40 см. Благодаря тому, что пироксен бол устойчив при выветривании, чем оливин, пироксенитовые полосы на повер ности выветривания рельефно выступают, возвышаясь на 1—2 см над п верхностью оливинового агрегата. В связи с этим поверхность глыб предста ляется ребристой (рис. 3). Одной из интересных особенностей при эт является то, что пироксенитовые жилки представляются иногда прерыв стыми, как бы перехваченными в нескольких местах оливиновым агрегато На поверхности таких глыб можно видеть лишь обрывки пироксенитов полосок, которые в общей массе дунита проявляются в виде плиток-ксен литов, а в целом порода имеет вид типичной брекчии замещения (рис.

Птигматитовые текстуры характеризуются тем, что в глыбах масс ного нерассланцованного дунита видны складчатые «жилы», образованн тем же крупнокристаллическим пироксенитом, что и плитки-ксеноли в дуните. Иногда на сравнительно крупных складках высотой в 50 см вид

Рис. 1. Пришлифованная поверхность образца полосчатого гипербазита. Черные поло сложены оливином, светло-серые — тальком и реликтами пироксена.

Рис. 2. Микрофотография светлосерой полосы полосчатого гипербазита: *1* — жилки о вина, *2* — тальк (белое), *3* — реликты пироксена; николь один, 15х.

Рис. 3. Текстура замещения. Отпрепарированная поверхность глыбы полосчатого гип базита: *1* — плитки-ксенолиты пироксенита в дуните, *2ч* — полосы пироксенита, почти цело замещенные оливиновым агрегатом, *3* — цепочкообразное расположение зерен роксена в дуните.

Рис. 4. Птигматитовая текстура. Складчатые «жилы» пироксенита в дуните

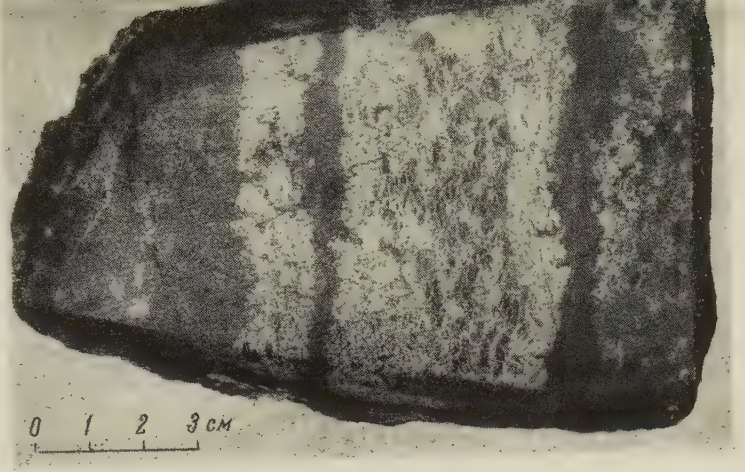
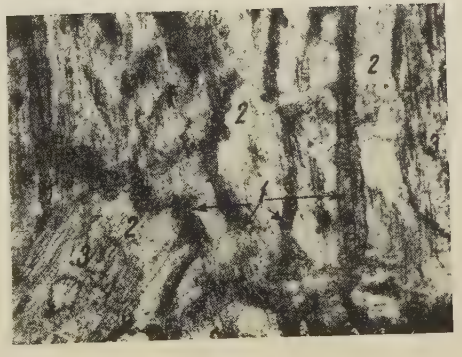


Рис. 1

Рис. 3



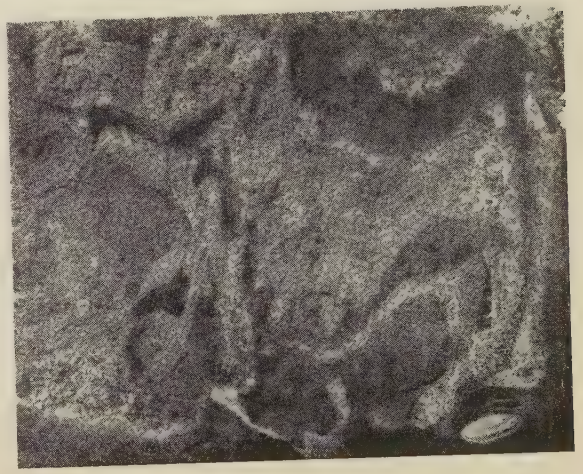


Рис. 4

пкие дополнительные складочки второго порядка, высота которых из-
ряется несколькими сантиметрами (рис. 4). Складчатые «жилы» обычно
дны с одной или двух противоположных сторон глыбы, а на одной из дру-
к сторон ее они проявляются в виде параллельной системы «жилок».
наче говоря, простирание складок в сечении дает описанную выше полос-
тость. В замках складок пироксенитовые «жилки» обычно имеют утолще-
ия, достигая мощности в 10—15 см, что в несколько раз превосходит ширину
роксенитовых «жилок» на крыльях складок. Характерно, что складчатые
илы», как и пироксенитовые полосы в дуните, иногда во многих местах
кутся оливиновым агрегатом на отдельные, обычно округлые, блоки, рас-
ояние между которыми достигает 10 см. Таким образом, как плитки-ксе-
литы в случае полосчатости второго типа, так и рассеченные на блоки
ладчатые «жилы» вместе с цементирующим их оливиновым агрегатом обра-
ют типичные текстуры замещения.

В последних двух текстурных разностях пироксениты представляются
сьма однообразными. Макроскопически это темно-серые или черные поро-
, иногда с зеленоватым или буроватым оттенком, обычно средне- и крупно-
исталлические. Всегда представляются свежими, мономинеральными,
стоящими из поблескивающих на плоскостях спайности изометричных
бличек пироксена, размер которых колеблется от 3 до 7 мм. Ни в одном
учае в «жилах» не наблюдалось уменьшения крупности зерна у контактов
оливиновым агрегатом. При внимательном осмотре в образце заметны
формации кристаллов пироксена в виде изогнутости и трещин разлома.
ть «жилки» пироксенита, которые при мощности 3—4 см сложены кристал-
ми пироксена, достигающими 2—3 см в поперечнике и занимающими,
ким образом, почти всю мощность «жилки». Подобные по размерам кристал-
пироксена в маломощных жилках отмечались в дунитах Полярного
рала. По поводу их происхождения А. Н. Заварицкий писал, что они не
гли образоваться иначе, как путем замещения вещества вмещающей их
роды (3). Эта точка зрения вполне приемлема для объяснения генезиса
исываемых нами пироксенитовых «жил», в том числе складчатых, с той
шь разницей, что они возникли не за счет замещения вмещающих их
нитов, а за счет частичного замещения собранных в складки пород, ко-
рые впоследствии были полностью замещены дунитом. Следует заметить,
о пироксениты не имеют самостоятельного развития в пределах гипер-
зитового массива. Пространственно они приурочены только к дунитовым
лам и нигде не встречены среди серпентинизированных разностей гипер-
зитов. Надо полагать, что этот факт, наряду с другими, свидетельствует
только о пространственной, но и о тесной генетической связи пироксени-
в с дунитами.

Изучение пород под микроскопом показало, что в пироксенитах, обра-
ющих в дунитах полосы, плитки-ксенолиты и складчатые «жилы», кроме
роксена в виде примеси всегда присутствует тальк, оливин и единичные
на хромшпинелидов. Судя по углу оптических осей (+84°) и другим опти-
ским свойствам, пироксен относится к энстатиту и ничем не отличается
пироксена полосчатых разностей первого типа. Содержание оливина
ироксенитах колеблется от нуля до 10%. Таким образом, по составу они
гут быть определены как энстатититы и оливиновые энстатититы. Структура
характеризуется следующими особенностями. Энстатит проявляется в фор-
крупных сильно катаклазированных кристаллов. В них почти всегда
вко выражены волнистое погасание, изогнутость трещин спайности, за-
гны трещины разлома и микросдвиги. Между кристаллами энстатита на-
дятся мелкие, обычно собранные в кучки, зерна оливина. Нередко оли-
н один или вместе с тальком в виде жилок глубоко проникает по трещинам
айности внутрь энстатита или в форме клиновидных агрегатов развивается
трещинкам дробления, рассекая кристаллы энстатита на отдельные части.
Дуниты, содержащие в себе плитки-ксенолиты и складчатые «жилы»,

образованные пироксенитом, макроскопически всегда массивны, катаклас
ческие явления не заметны даже под микроскопом. В шлифе минералогич
кий состав их представляется простым. Главный минерал — оливин, приме
энстатит (до 10—15%), тальк и хромшпинелиды.

Взаимоотношения оливина, энстатита и талька остаются теми же,
и в черных оливиновых полосках и пироксенитах. Так же как и в полосчат
разностях первого типа, первичным минералом является энстатит, а тал
и оливин представляют собой продукты его замещения. Структура дуни
неравномерно-зернистая. Наряду с крупными зернами оливина диаметр
5—8 мм и более почти всегда видны мелкие зерна, измеряющиеся десятым
сотыми долями миллиметра. Оптические константы оливина следующ
$N_g - N_p = 0{,}032—0{,}036$, $2V$ изменяется от $+82$ до $+88°$. Судя по у
оптических осей, оливин принадлежит к форстериту с содержанием фая
товой молекулы от 0 до 10% ([5]).

Таким образом, макроскопические наблюдения, особенности минера
гического состава и взаимоотношения минералов убеждают нас в том,
во всех случаях совместного нахождения пироксенитов и дунитов, пирок
ниты являются образованиями более ранними, чем дуниты, и что все текст
ные разности отличаются друг от друга только морфологически, а с гене
ческой стороны являются продуктами одних и тех же процессов.

На основании всего изложенного мы считаем возможным утвержда
что ни одна из описанных нами текстур не может быть отнесена к магма
генным образованиям и что формирование пород с неоднородным сложени
состава пироксенит — дунит по природе своей является результатом мета
матических процессов, проявившихся по меньшей мере в две стадии,
деленные друг от друга по времени тектонической фазой. Только таким пу
можно объяснить наличие катаклаза в пироксенитах и полное отсутствие
в дунитах. Причем для каждой из двух стадий метасоматоза замещен
носило резко выраженный селективный характер.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
2 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Л. Боуэн, О. Ф. Туттл, Сборн. Вопросы физико-химии в минералогии и
графии, ИЛ, 1950. [2] А. Н. Заварицкий, Перидотитовый массив, 1932. [3] А.
Заварицкий, Петрография Урала, ч. 1, в. 7 (1937). [4] Н. Г. Судовиков,
лаб. докембрия, в. 5 (1955). [5] A. Poldervaart, The Am. Mineral., 35, № 11,
(1950).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

З. Г. БАЛАШОВ

ПРОТОКОНХ ДРЕВНЕПАЛЕОЗОЙСКОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ РОДА ORTHOCERAS

(Представлена академиком Д. В. Наливкиным 30 III 1957)

Изучение ранних стадий развития наутилоидей имеет очень важное значение для выяснения вопросов систематики и филогении внешнераксвинных головоногих моллюсков, представители которых известны с нижнего кембрия до настоящего времени.

К сожалению, до сих пор нет достаточно достоверных данных даже об эмбриональном развитии представителей современного наутилуса. По литературным данным известно только, что самка современного наутилуса, содержашаяся в аквариуме, откладывала яйца размером 16×25 мм. Существует предположение, что первый оборот раковины современного наутилуса образуется в период внутрияйцевого развития. В подтверждение этого мнения указывается, что у всех когда-либо пойманных в море наутилусов раковина никогда не была меньше одного начального оборота и что диаметр данного оборота не превышал размера яйца этого животного. Интересно, что для первого оборота раковины характерна особая «юношеская скульптура» наружной поверхности, а внутренние перегородки, делящие раковину на камеры, расположены гораздо реже в первом, чем в последующих оборотах. Вполне вероятно, что это связано с развитием первого оборота раковины современного наутилуса внутри яйца.

В данной статье не представляется возможным подробно разбирать всю историю дискуссии, касающейся вопроса развития начальных камер у современного наутилуса. Эти вопросы довольно подробно освещены в нашей литературе В. Н. Шиманским ([2–4]). Частично мы на этом вопросе останавливались ранее ([1]).

Что касается вопроса об эмбриональных стадиях развития у ископаемых наутилоидей, то он сводился главным образом к дискуссии о том, существовал ли вообще протоконх у наутилоидей или нет. При этом под протоконхом понималась начальная обособленная эмбриональная раковина, аналогичная таковой у аммоноидей и белемноидей. Наиболее ценными работами по сравнительной морфологии и филогении начальных камер ископаемых наутилоидей являются работы Бомерса ([5]), Бранко ([6]), Кларке ([7]) и Шиндевольфа ([8]). Из всех этих работ видно, что наличие протоконха у прямых наутилоидей не может вызывать сомнений.

Протоконх в виде высокой, отшнурованной первой камеры известен теперь не только для нижнепалеозойских, но и для верхнепалеозойских прямых наутилоидей.

Сейчас наиболее важным и назревшим вопросом является систематика и филогения наутилоидей, а также установление их родственных связей с бактритоидеями и аммоноидеями.

В этом отношении изучение эмбриональных камер наутилоидей поможет нам выяснить с большой достоверностью родственные отношения различных групп головоногих моллюсков.

К сожалению, для решения этой важной задачи, палеонтологи в настоя
щее время еще не располагают достаточным фактическим материалом п
эмбриональным камерам наутилоидей. Особенно это касается древнепалео
зойских наутилоидей, у которых, как правило, апикальные части раковин
обломаны или настолько перекристаллизованы, что по ним нельзя сделать
никаких выводов. Учитывая важность каждой новой находки эмбриональ
ных камер наутилоидей, автор данной статьи приводит ниже описание апи
кальной части раковины с прекрасно сохранившимся протоконхом у одного
из нижнеордовикских представителей рода Orthoceras

В коллекции автора имеется одна раковина с сохранившимся прото
конхом, происходящая из ортоцератитового известняка (B_{III}) аренигского
яруса нижнего ордовика Эстонской ССР, г. Кунда. Хорошая сохранность
материала обусловлена тем, что раковина с протоконхом Orthoceras sp.
находится внутри сифона Endoceras, а именно в его последнем эндоконе. Об
наружена она в момент пришлифовки образца. Разрез раковины с протокон
хом получился весьма удачным — в спинно-брюшном направлении (рис. 1).

Раковина очень маленькая, прямая, булавовидной формы, с резко рас
ширенной полусферической начальной камерой, или протоконхом. Длина
всей раковины вместе с протоконхом равна 8,25 мм, из них высота протоконха
0,55 мм, а высота всех остальных 16 воздушных камер равна 7,7 мм. Фраг
мокон постепенно расширяется к устью, но на 8-й воздушной камере замет
но сужен. Поперечное сечение раковины округлое. Сифон расположен экс
центрично, начинается он сбоку в передней части устья протоконха, немного
впячиваясь в последний. Начиная с первой воздушной камеры, сифон по
степенно отходит от края стенки раковины ближе к центру и остается тако
вым далее, но до центра не доходит.

Протоконх представлен полусферической камерой, которая значительно
превосходит по объему первую воздушную камеру. В задней части протоконха
никакого следа рубца не обнаружено. Между протоконхом и первой воздуш
ной камерой имеется резко выраженный пережим. Поперечный диаметр про
токонха равен 0,95 мм, а поперечный диаметр первой воздушной камеры
равен 0,8 мм.

Более низкие первые три воздушные камеры, а высота последующих камер
постепенно увеличивается (табл. 1). Как видно из таблицы, очень резкой

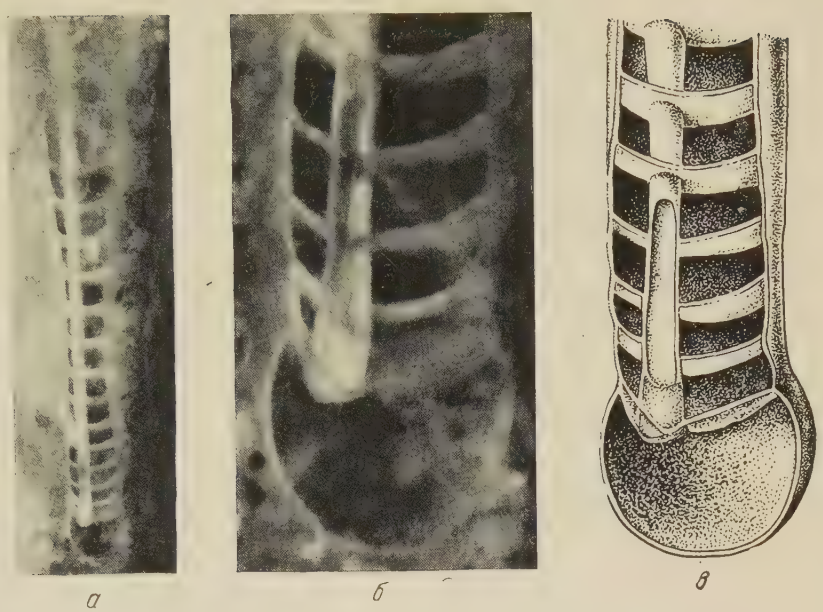
Таблица 1

№№ воздушных камер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Высота камер, мм	0,25	0,25	0,25	0,30	0,30	0,40	0,40	0,50	0,50	0,50	0,50	0,55	0,55	0,55	0,55	0,5

разницы в высоте воздушных камер нет. Они постепенно увеличиваются по
направлению к устью. Все воздушные камеры заполнены прозрачным
кристаллическим кальцитом. Их ширина постепенно увеличивается по на
правлению к устью, но все же заметно небольшое сужение раковины на 8-й
и 9-й камерах, т. е. в средней части всей сохранившейся раковины. Вогну
тость перегородок меньше высоты камеры. Протоконх по своему объему
отличается от последующих воздушных камер, от которых он отделен резким
пережимом. Очевидно, этот момент в жизни животного был связан с какими
то крупными и важными перестройками организма. Возможно, что в данном
случае протоконх возник в период внутрияйцевого развития организма.
Не исключена возможность, что вся эта сохранившаяся раковина вместе
с протоконхом (ее длина не превышает 9 мм) принадлежит эмбриону, раз
вивавшемуся в яйце. Более вероятным, по нашему мнению, является первое
предположение.

Сравнивая между собой раковины прямых наутилоидей, имеющих про
токонх, мы видим, что у них также наблюдается разнообразие не только

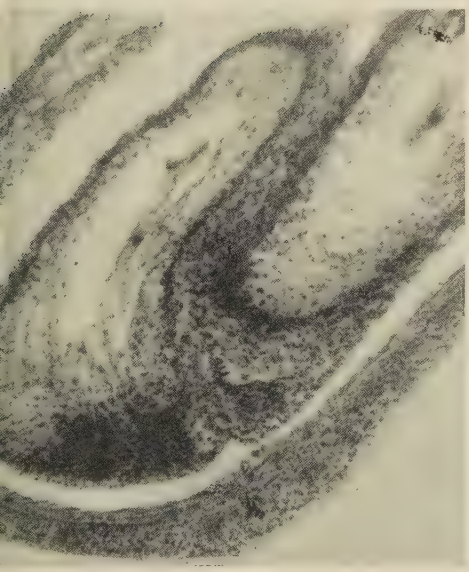
К статье З. Г. Балашова, стр. 855



а *б* *в*

Рис. 1. Раковина Orthoceras sp.: *а* — продольное сечение раковины; пришлифовка; в основании раковины виден полусферической формы протоконх (8×); *б* — тот же экземпляр, его апикальная часть (36×); схематическое изображение продольного сечения апикального конца раковины с протоконхом в основании (30×). Образец № 145. Сборы автора, 1947. Эстонская ССР, г. Кунда. Ортоцератитовый известняк, аренигский ярус, нижний ордовик

К статье М. П. Солнцевой, стр. 866



с. 1. Семяпочка с двумя зародышевыми мешками, имеющими отдельные нуцеллусы (15×7)

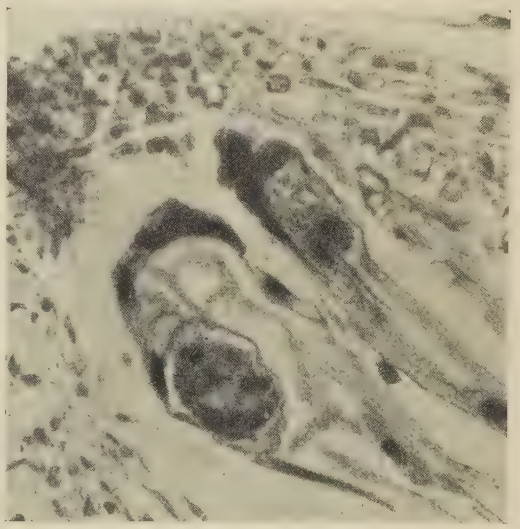


Рис. 4. Два зародыша в одной семяпочке; ядра эндосперма располагаются вокруг каждого зародыша; над менее развитым зародышем видна разрушающаяся синергида (10×40)

ормы протоконха, но и его относительных размеров по сравнению с первой здушной камерой. И в этом нет ничего удивительного, если учесть все нообразие известных нам ископаемых наутилоидей. Их сейчас насчитыется свыше 700 родов, объединяемых в 80 семейств и 14 отрядов. Расцвет утилоидей падает на ордовик, где известно около 300 родов, представленх в большинстве своем прямыми формами.

По-видимому, и пути их развития были не одинаковые. Все это заставляет обратить самое серьезное внимание как на специальные сборы, так и на учение эмбриональных камер наутилоидей.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
22 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Г. Балашов, Вестн. ЛГУ, № 10 (1953). [2] В. Н. Шиманский, ДАН, № 5 (1948). [3] В. Н. Шиманский, Уч. зап. Моск. гос. пед. инст. им. В. И. Ленина, в. 3 (1948). [4] В. Н. Шиманский, Тр. ПИН АН СССР, **44** (1954). [5] J. Böhers, Bau und Struktur von Schale und Sipho bei permischen Ammonoides, Dissertation, iv. Amsterdam, 1936. [6] W. Branco, Palaeontographica, **26**, 27 Teil 1, 2 (1880). .M. Clarke, Am. Geol., **12** (1893). [8] O. H. Schindewolf, Abh. Preuss. Geol., ndes an, st. Berlin N. F., H. 148 (1933).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

П. К. ЧУДИНОВ

ЗАХОРОНЕНИЕ ПЕЛИКОЗАВРОВ НА РЕКЕ ПИНЕГЕ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 7 V 1957)

Осенью 1955 г. М. А. Плотников, Т. А. Девятая и О. С. Кочетков при исследовании пермских красноцветов по р. Пинеге, в Архангельской обл., обнаружили остатки рептилий. В одной из раскопок был найден неполный скелет с черепом. Материал поступил в Палеонтологический институт Академии наук СССР, и во время препаровки из породы были извлечены еще череп и части посткраниального скелета. Предварительное изучение остатков И. А. Ефремовым [1] и Б. П. Вьюшковым показало, что они принадлежали реликтовым пеликозаврам-казеидам, неизвестным прежде на территории СССР. Казеиды, близкие найденным, описаны из нижнепермских отложений Сев. Америки.

Летом 1956 г. Палеонтологический институт организовал дополнительные раскопки местонахождения. Они дали два черепа, нижние челюсти, несколько неполных скелетов и много разрозненных костей. Материал частично отпрепарован и изучается Б. П. Вьюшковым.

Местонахождение расположено на правом берегу р. Пинеги в 7 км ниже с. Карпогоры, против верхней части д. Морозница, в 200 м ниже ложка, проходящего через деревню. На месте раскопки нами записан следующий разрез сверху вниз:

1. Почвенный слой . . . . . 0,5 м
2. Суглинок красно-коричневый, песчанистый, с мелкими (до 10 см) валунами метаморфических и изверженных пород . . . . . 0,7 м
3. Глины красно-коричневые, песчанистые, известковистые, сильно выветрелые в кровле. Тонкие прослои глин чередуются с прослоями желтовато-коричневых алевролитов . . . . . 0,4 м
4. Толща красно-коричневых алевролитов и глин. Алевролиты тонкослоистые, глины не слоистые, крупнооскольчатые . . . . . 0,6 м
5. Алевролиты желто-коричневые, тонкослоистые в восточной части раскопки и красно-коричневые, с прослоями неслоистых глин, в западной части . . . . . 0,26 м
6. Глины красно-коричневые, песчанистые, тонкослоистые, с голубовато-серыми включениями мергеля. Глины переслаиваются с тонкослоистыми, красно-коричневыми алевролитами . . . . . 0,3 м
7. Глины красно-коричневые песчанистые, плотные, участками тонкослоистые, с редкими и обычно некрупными костями. В глинах имеется прослой коричнево-серой, темно-серой вязкой глины, к которому приурочены скопления костей и скелетные комплексы . . . . . 0,2 м
8. Алевролиты желто-коричевые, тонкослоистые, слабые в кровле, редкими обломками костей . . . . . 0,05 м
9. Песчаники красно-коричневые, мелкозернистые, слабые в кровле, очень редкими обломками костей . . . . . 0,5 м

По подошве слоя проходит дно раскопки. Ниже по склону обнажены:

10. Глины светло-коричневые, неслоистые, крупнощебневатые, с редкими включениями кристаллического кальцита . . . . . 0,6 м

11. Алевролиты красно-бурые, участками голубовато-серые, тонкосл
истые, в средине толщи проходят два прослоя (2—5 см) неслоистой плотн
светло-коричневой глины 2,5
12. Алевролиты светло-коричневые, голубовато-серые, сильно глин
стые, неслоистые, крупнощебневатые 5,0
13. Песчаники желто-коричневые, мелкозернистые, глинистые толст
слоистые с матрацевидной отдельностью. Видно 8,0
14. Осыпь 3 м и урез воды. Урез воды на 3 м выше меженного уровн

Кости встречены в слоях 7—9. Мощность костеносного пласта до 0,3
Наиболее богат костями глинистый прослой слоя 7. В участках больших ско
лений костей окраска глин меняется от серых до темных красно-фиолетовы
тонов. Кости обычно окружены толстой сильно ожелезненной коркой темно
плотной глины, которая на периферии становится менее плотной и бол
светлой. В удалении от кости глина приобретает обычную плотность,
о залегании костей говорит только красно-оранжевый цвет глины. Повер
ность подстилающих тонкослоистых алевролитов слоя 8 слабо волниста
и в меридиональном направлении она создает пологие волны с амплитудо
5—6 см, при расстоянии между вершинами около 1 м. В широтном напра
лении наблюдаются 2—3 желобка, около 1 м шириной, выполаживающихс
к западному краю раскопки. Красно-коричневые глины, на контакте с гл
нистым прослоем, сильно кавернозные, что обусловлено, вероятно, выщел
чиванием извести. Каверны заполнены вязкой коричнево-серой глино
Иногда каверны шаровидные или эллипсоидные. Кости обычно желтовато
серые, часто почти черные; при отсутствии плотной глинистой корки -
серые, очень слабые и хрупкие. Литологический состав и мощность кост
носного слоя изменчивы. В восточном и западном краях раскопки толщин
глинистого прослоя 1—2 см, а в середине до 8 см. В прилегающих ниже
выше алевролитах кости распределены более равномерно, а скелетные ком
плексы редки и неполны. Ориентировка остатков различная; продольны
оси скелетов совпадают в основном с широтным направлением. Так же ра
положены и разобщенные длинные кости. Черепа, челюсти, позвонки
другой фрагментарный материал, пассивно относящийся к направлени
водного потока, лежит беспорядочно. Большинство остатков принадлежи
крупным особям. Найден лишь один обломок челюсти молодого животного
размеры которого вдвое меньше обычных. Судя по числу остатков, в
вскрытом участке местонахождения в захоронение попали 7—10 особе

Метрах в тридцати западнее раскопки, на том же уровне, мы сделали н
большую раскопку и встретили костеносный слой, сложенный светло-с
рыми глинами с тонким прослоем крупнозернистого известнякового песч
ника с редкими конкрециями известняка и известняковой и мергельной гал
кой. Конкреции включали крупные целые кости черного цвета: позвонк
ребра, обломки челюстей, редкие кости конечностей. Тут же, выше это
прослоя в плотных коричневых глинах нашли плохие обломки нижней ч
люсти и плеча, принадлежащие, по-видимому, мелким котилозаврам.

Подавляющее большинство остатков принадлежит одному виду, т.
имеет место выборочное захоронение животных. Об этом говорит и налич
крупных, мало расчлененных скелетных комплексов и сравнительно о
нотипная сохранность костей. Остатки, попавшие в захоронение, испытал
по-видимому, все одновременно перенос и подверглись совместной мацераци
и выветриванию, которые предшествовали транспортировке и захоронени
Лишь немногие кости отличаются значительно худшей сохранностью и ок
танностью. Это может говорить и о более ранней гибели животных и о бол
длительном переносе остатков до поступления в захоронение. Перенос
отложение песчаных и алевритовых осадков, слагающих разрез местонахо
дения, связаны с обычными эрозионными процессами, и режим осадк
накопления до образования костеносной толщи оставался более или мен
постоянным. Отложение темных костеносных пелитовых осадков обусло

жено кратковременным изменением режима бассейна. Оно выразилось, скорее всего, в расширении границ водного потока, затопившего те участки, которые обычно находились за пределами воздействия потоков. Возможно, что это изменение связано с возникновением нового участка русла и поверхностным размывом озерно-болотных отложений прибрежной низменной равнины — мест обитания пеликозавров, удаленных от области осадконакопления. Так или иначе, с затопленных участков смывались поверхностные, богатые органическим веществом глинистые и илистые осадки и сносились трупы животных.

Подобные местонахождения, где отдельные скопления костей и скелетные комплексы чередуются с участками пласта, содержащими редкие кости, И. А. Ефремов ([2]) относит к местонахождениям промежуточного типа между концентрированными и рассеянными. По залеганию костеносного пласта во вмещающих породах местонахождение, по терминологии Н. И. Новожилова ([3]), принадлежит к линзовым местонахождениям, а по сохранности материала (если иметь в виду полноту скелетных комплексов) к смешанным.

По сообщению М. А. Плотникова, местонахождение приурочено к верхней части нижнеустьинских алевролитов и отделено более чем тридцатиметровой толщей от подстилающих морских казанских отложений.

М. А. Плотников не уверен в наличии перерыва между нижнеустьинскими и морскими казанскими отложениями, который отмечен Е. М. Люткевичем ([4]). Ниже по течению р. Пинеги, куда идет подъем слоев, типичные нижнеказанские отложения с морской фауной постепенно переходят в толщу немых светло-серых плитчатых фарфоровидных известняков мощностью 5—6 м, верхнеказанский возраст которых Плотников считает недоказанным.

Р. Ф. Геккер и А. Д. Слюсарева не наблюдали перерыва между этими немыми известняками и известняками с морской фауной. Слюсарева, изучавшая эту фауну, считает ее нижнеказанской. Кроме того, Геккер и Слюсарева указывают на постепенный переход немых известняков Пинеги в 10 км ниже местонахождения в красноцветы нижнеустьинской свиты. Этот переход сопровождается грязно-серо-коричневой окраской пород в зоне контакта и отсутствием всяких следов размыва. По их данным, красноцветы, лежащие непосредственно над немыми известняками, могут соответствовать верхам нижнеказанских или низам верхнеказанских морских отложений других районов.

По другому трактует это соотношение Е. М. Люткевич ([4]). Нижнеустьинская свита, по его данным, не содержит органических остатков, кроме растительных. Большая площадь развития нижнеустьинских отложений на севере, по сравнению с сухонскими, и залегание первых на различных горизонтах перми и карбона на юге и юго-западе платформы показывают, по мнению Люткевича, что татарский ярус на севере Русской платформы начинается именно нижнеустьинской свитой. Постоянство литологического состава и большая площадь развития этих отложений — результат кратковременного существования морского бассейна. К концу нижнеустьинского времени, после регрессии моря, устанавливается континентальный озерно-пресноводный режим, с которым Люткевич и связывает появление на платформе первых наземных позвоночных.

А. И. Зоричева ([5]), отмечая переходный характер карбонатных пород казанского яруса к терригенным породам нижнеустьинской свиты, считает, что последняя совершенно не содержит органических остатков.

По нашему мнению, нижнеустьинский возраст местонахождения не вызывает сомнений. Оно занимает очень низкое положение в разрезе красноцветов Пинеги. Нет также сомнения и в том, что фауна наземных позвоночных появилась на севере платформы не в конце первой половины татарского века (сухонское время), а значительно раньше. Находка казеид на Пинеге может быть поставлена в тесную связь с недавней и пока тоже единственной наход-

кой капториноид на Вятке в Кировской области ([6]). Стратиграфическое п
ложение (Gecatogomphius) нового рода с Вятки — II зона. Он примыка
по ряду особенностей к некоторым поздним капторинидам Красных сло
Сев. Америки (Клир-Форк, Сан-Анжело), но имеет несомненные признак
более высокой организации, соответствующие его более позднему геолог
ческому возрасту, выраженные в усилении озубления. Есть основани
считать его заключительным звеном в развитии семейства. Пинежски
казеиды и казеиды Красных слоев находятся в таком же соотношении межд
собой, как капторинид с Вятки и последние капториниды Красных слое
Казеиды с Пинеги и капториниды с Вятки, вероятно, одни из поздних пре
ставителей этих некогда разнообразных групп. Редкость их находок на н
шей территории, по-видимому, не случайна, а обусловлена их малочисле
ностью в общем комплексе фауны II зоны. При оценке возраста пинежски
находок следует обратить внимание на остатки эдафозавроидных терапси
фреатозухид в наиболее низких горизонтах медистых песчаников Башкири
(Сантагуловский и Каркалинский рудники). Фреатозухиды, как отмеча
И. А. Ефремов ([7]),—наиболее архаический элемент фауны медистых песчани
ков. Остатки их в указанных местонахождениях известны из спириферовы
известняков-ракушняков или же из мергелистых песчаников, лежащих не
посредственно на спириферовых известняках нижнеказанского возраста
Это первая зона стратиграфической схемы. Находки эти давно известны,
утверждение Е. М. Люткевича ([8]), что в казанских отложениях, охарактери
зованных морской фауной, нет ни одной находки наземных позвоночных
неверно.

На севере, в бассейне Пинеги, и Е. М. Люткевич и А. И. Зоричева от
мечают сокращение мощности морских казанских отложений и вышележа
щих нижнеустьинских красноцветов. Остатки казеид приурочены к этой свит
и отделены тридцатиметровой толщей от нижнеказанских известняков
Учитывая эти обстоятельства и особенности нашей фауны казеид и капто
ринид, по сравнению с более древним, но таким же по составу фаунисти
ческим комплексом Красных слоев, мы считаем, что по стратиграфиче
скому положению пинежские находки относятся ко II зоне.

Актуальность находок трудно переоценить. По существу — это перво
богатое местонахождение пеликозавров на территории СССР. Кроме пели
козавров, оно содержит также остатки других рептилий. Продолжение ра
бот несомненно даст комплекс фауны, по которому возраст местонахожде
ния может быть решен с большей степенью точности. К тому же из этог
района известны остатки рептилий, найденные Н. С. Иголкиной и передан
ные в Ленинградский государственный университет. К сожалению, он
остались неизученными. Эти находки относятся, по-видимому, к более вы
соким горизонтам перми.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
26 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. А. Ефремов, ДАН, 111, № 5 (1956). [2] И. А. Ефремов, Тр. Палеонтолог
инст., 24 (1956). [3] Н. И. Новожилов, Тр. Палеонтолог. инст., 44 (1955)
[4] Е. М. Люткевич, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 86 (1955). [5] А. И. Зоричева
Матер. по геологии Европ. части СССР, ВСЕГЕИ, нов. сер., в 14 (1956). [6] Б. П. Вьюш
ков, П. К. Чудинов, ДАН, 112, № 3 (1957). [7] И. А. Ефремов, Тр. Палеонтолог
инст., 54 (1954). [8] Е. М. Люткевич. Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 39 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ГИДРОБИОЛОГИЯ

Ю. И. СОРОКИН и М. В. КОЗЛЯНИНОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОСИНТЕЗА ФИТОПЛАНКТОНА ОТ ОСВЕЩЕННОСТИ ВОДНОЙ ТОЛЩИ В ЯПОНСКОМ МОРЕ И ТИХОМ ОКЕАНЕ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 19 VI 1957)

Весной 1957 г. на экспедиционном судне «Витязь» в Японском море и северо-западной части Тихого океана (в районах северной части Японской и южной части Курило-Камчатской глубоководных впадин) были проведены определения скорости фотосинтеза фитопланктона в водной толще. Зависимость интенсивности фотосинтеза от неравномерной освещенности водной

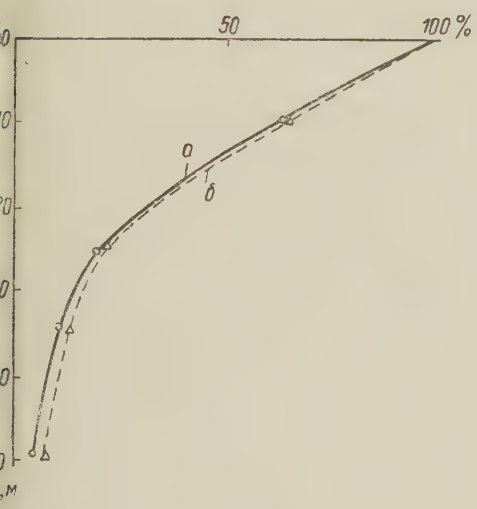


Рис. 1

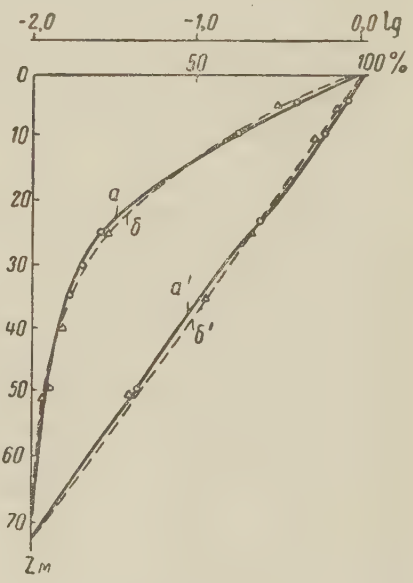


Рис. 2

Рис. 1. Изменение величин K_T (*а*) и η (*б*) с глубиной. Японское море
Рис. 2. Изменение величин K_T (*а*) и η (*б*) с глубиной. Средние данные по 4 станциям *а'*, *б'* — логарифмы тех же величин

толщи анализировалась с помощью радиоактивного изотопа углерода C^{14} (1). Проба воды разливалась в светлые склянки с притертыми пробками емкостью 0,5 л. В склянки добавлялись равные объемы раствора радиоактивного карбоната ($Na_2C^{14}O_3$) из такого расчета, чтобы фактически учитываемая по счетчикам радиоактивность воды в склянке после добавления изотопа составила $2 \div 4 \cdot 10^6$ имп/л. Склянки сразу же опускались на тросе в море на глубину 0; 5; 10; 15; 25; 35; 50 и 75 м. После экспозиции, которая продолжалась обычно в течение всего светового дня, склянки поднимались на борт судна и их содержимое профильтровывалось через мембранные фильтры, задерживающие фитопланктон. Фильтры с осевшим на них фитопланктоном

промывались на слое фильтровальной бумаги несколькими каплями 2%-
раствора HCl в 3%-м растворе NaCl, высушивались и просчитывали
под счетчиком.

Очевидно, что при этом, поскольку общая радиоактивность воды в скля
ках и содержание углерода углекислоты в них одинаково (1), радиоактивнос
фильтров должна быть пропорциональна интенсивности фотосинтеза в этих склянках. Интенсивность же фотосинтеза в склянках непосредственно зависит от различной освещенности водной толщи на соответствующих глубинах. Приняв радиоактивность фильтра из пробы, выдерживающейся у поверхности моря, за 100%, и отнеся к ней радиоактивность фитопланктона из проб, выдерживавшихся на разных глубинах, мы получим величины относительной интенсивности фотосинтеза K_T. Последняя зависит только от освещенности на соответствующей глубине, поскольку действие других факторов, влияющих на фотосинтез и содержание фитопланктона, одинаковы во всех склянках. Кривая, характеризующая эту зависимость, показывает распределение относительной интенсивности фотосинтеза в толщ
воды, которая имела бы место при равномерном распределении фитоплан
тона в этом слое воды.

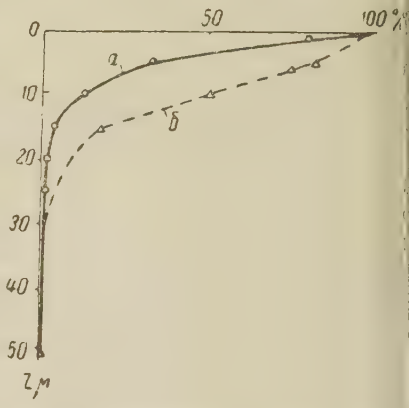


Рис. 3. Изменение K_T (*а*) и η (*б*) с глубиной. Тихий океан, прибрежный район (Хоккайдо)

Одновременно на тех же станциях были проведены определения измене
ния подводной освещенности на разных глубинах, выполненные с помощь
фотоэлектрического гидрофотометра, в котором приемником светового поток
служил селеновый фотоэлемент типа СФ-20, закрытый молочным стеклом. П
данным измерений вычислялись значения коэффициентов подводной осве
щенности (η) по формуле $\eta = E_z/E_0$, где E_z — освещенность на глубине Z, E_0 — освещенность непосредственно под поверхностью моря, т. е. освещен
ность, создаваемая потоком излучения, претерпевшим отражение и преломле
ние на границе вода—воздух. На рис. 1 нанесены кривые K_T и η в зависимо
сти от глубины. На рис. 2 представлены средние значения изменения под
водной освещенности с глубиной и значения относительной интенсивност
фотосинтеза. Средние значения были вычислены по данным измерени
на 4 станциях, 2 из которых располагались в Японском море и 2 — в северо
западной части Тихого океана. Опыты были проведены в условиях достаточн
сильной внешней освещенности при интенсивном развитии фитопланктона
На том же графике эти кривые представлены в полулогарифмических коор
динатах. Как видно из графика, эти кривые весьма близки к прямым. По
следнее свидетельствует о том, что как ослабление света с глубиной, та
и изменение интенсивности фотосинтеза идут по показательному закону
$E_z = E_0 e^{-\alpha z}$. $K_{Tz} = KT_0\ e^{-\alpha z}$.

В рассмотренном случае значение показателя ослабления света оказалос
равным 0,07 м$^{-1}$.

Данные, представленные на графиках рис. 1, 2, показывают, что кривы
подводной освещенности, полученные физическим методом, и кривые зависи
мости фотосинтеза от света, полученные биологическим методом, практиче
ски полностью совпадают. Этот факт указывает на исключительную присп
особленность морского фитопланктона к полному использованию световой
энергии для фотосинтеза, поскольку спектральный состав света на разны
глубинах неодинаков, а кривые освещенности и интенсивности фотосинтез
совпадают даже на нижних горизонтах.

На рис. 3 представлены результаты измерений освещенности и скорости фотосинтеза на разных горизонтах (K_7), проведенных при слабой внешней освещенности в условиях плохой погоды (туман) при низкой прозрачности воды. Как видно из приведенных данных, в этом случае кривые освещенности фотосинтеза не совпадают между собой хотя имеют сходный характер. Ход кривых показывает, что водоросли здесь использовали в верхних освещенных горизонтах относительно больший процент падающего света, чем в нижних. Возможная причина этого может заключаться в том, что абсолютное количество световой энергии, проникающей на нижние горизонты, не достигает того минимума, на котором она может быть эффективно использована для фотосинтеза.

Полученные предварительные результаты позволяют надеяться, что дальнейшее исследование фотосинтеза в зависимости от распределения подводной освещенности в различных водоемах позволит значительно облегчить и упростить методику определения первичной продукции фотосинтеза фитопланктона под 1 кв. м их поверхности.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. И. Сорокин, Тр. Всесоюзн. гидробиол. общ., **7** (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

АНАТОМИЯ РАСТЕНИЙ

М. П. СОЛНЦЕВА

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЗАРОДЫШЕВОГО МЕШКА FRAGARIA GRANDIFLORA И ЯВЛЕНИЕ ПОЛИЭМБРИОНИИ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 20 III 1957)

Наличие полиэмбрионии у культурной земляники (F. grandiflora Ehrh.) до недавнего времени отрицалось ([5]), однако изучение развития зародышевого мешка и его строения во взрослом состоянии наводит на мысль о ее возможности.

Имеются указания, что археспорий у Fragaria многоклеточный, имеет от 5 до 22 клеток ([1], [3]). Из многих клеток археспория обычно развивается только одна, остальные клетки отмирают на разных этапах развития, и, таким образом, возникает один зрелый зародышевый мешок ([4]). Однако у некоторых представителей этого рода (F. vesca, F. virginiana, F. elatior, F. grandiflora) установлено в одном нуцеллусе присутствие двух зрелых слившихся зародышевых мешков ([2,6]). Образование двух зрелых зародышевых мешков происходит в том случае, когда две археспориальные клетки достигают полного развития. У F. vesca это явление наблюдается довольно часто, у F. virginiana и F. elatior — как исключение. Рудлоф ([3]) отмечал у F. virginiana и F. grandiflora образование зародышевых мешков как из макроспор двух разных рядом расположенных тетрад, так и из двух макроспор одной и той же тетрады. Иногда развитие зародышевых мешков может начаться не из двух, а из большего числа макроспор, но в этом случае оно почти никогда не доходит до конца.

Из всего вышеизложенного вытекает, что исследованиями, проведенными рядом авторов, у Fragaria была установлена возможность образования нескольких зародышевых мешков в одном нуцеллусе. Тем не менее больше двух нормально развитых зародышевых мешков в одном нуцеллусе обнаружено не было.

В данной работе исследовались зрелые семяпочки сортов Лявониха и Колхозная. У обоих сортов, как в материале фиксации 1954 г., так и 1955 г., были обнаружены в большом количестве семяпочки, имеющие несколько зародышевых мешков.

Встречались семяпочки, где развивались два зародышевых мешка, каждый из которых имел свой нуцеллус. Такого типа семяпочка изображена на рис. 1.

Довольно часто отмечались семяпочки, имеющие по нескольку зародышевых мешков, расположенных в одном нуцеллусе, т. е. наблюдалось слияние зародышевых мешков. Такие зародышевые мешки могут быть на разных стадиях развития: один может быть полностью сформирован; в другом (хотя он и в восьмиядерном состоянии) элементы не заняли еще положения, обычного для зрелого зародышевого мешка; третий имеет только два ядра. Подобная семяпочка представлена на рис. 2.

В ряде случаев наблюдалось слияние нескольких зрелых зародышевых мешков. У сорта Лявониха в 1954 г. 20,3% всех просмотренных семяпочек

имели по нескольку развитых зародышевых мешков в одном нуцеллусе. В 1955 г. семяпочек с двумя и более слившимися зародышевыми мешками было обнаружено 38,8% (табл. 1). Возможно, что погодные условия разных лет оказывали влияние на развитие дополнительных зародышевых мешков.

Частота встречаемости в семяпочках слившихся зародышевых мешков различна у разных цветков. У одних цветков в семяпочках совсем не обнаружено слившихся зародышевых мешков. У других — небольшое коли-

Рис. 2. Семяпочка со слившимися зародышевыми мешками на разных стадиях развития. *а* — общий вид (10×7); *б* — центральная часть той же семяпочки; два неслившихся полярных ядра главного зародышевого мешка и элементы яйцевого аппарата дополнительного зародышевого мешка (10×90); *в* — халазальная часть той же семяпочки; три отмирающих антипода и три двуядерных зародышевых мешка; слева два двуядерных зародышевых мешка, верхняя часть которых дегенерирует (10×90)

чество семянок имеет двойной зародышевый мешок. Наконец, у некоторых цветков количество двойных зародышевых мешков больше, чем одиночных. В таких цветках, где обнаружено много семяпочек с двойным зародышевым мешком, больше шансов обнаружить семяпочки с тремя, четырьмя и т. д. слившимися зародышевыми мешками, чем в цветках с небольшим процентом семяпочек, имеющих двойной зародышевый мешок. Самое большое число зрелых зародышевых мешков было шесть.

Элементы слившихся зародышевых мешков, если их два, могут быть одинаковой величины или разной. В семяпочках, состоящих из трех и большего числа слившихся зародышевых мешков, ядерные элементы каждого зародышевого мешка обычно разных размеров. На рис. 3 представлена семяпочка с четырьмя слившимися зародышевыми мешками. У трех зародышевых мешков имеется полностью развитый яйцевой аппарат, полярные ядра и антиподы. Полярные ядра четвертого зародышевого мешка не обнаружены, очевидно, из-за очень мелких их размеров. Некоторые антиподы уже отмирают, начали изменяться и синергиды двух наиболее развитых яйцевых аппаратов. Полярные ядра разных зародышевых мешков различаются по величине и

располагаются в плазменном тяже, связывающем их с группой клеток яйце вого аппарата.

Особенности строения зародышевого мешка Fragaria (наличие слившихс зародышевых мешков в одном нуцеллусе) могут явиться причиной возник новения полиэмбрионии. В случае нормального развития нескольких зар

Таблица 1

Год	Сорт	Число семяпочек	С 1 зародыш. мешком	С 2 зародыш. мешками	С 3 зародыш. мешками	С 4 зародыш. мешками	С 5 зародыш. мешками	С 6 зародыш. мешками
1954	Лявониха	133	106 (79,7%)	19 (14,3)	6 (4,5)	2 (1,5)	0 (0)	0 (0)
1955	»	358	219 (61,2%)	118 (32,8)	13 (3,7)	6 (1,7)	1 (0,3)	1 (0,3)

дышевых мешков и нормального оплодотворения возможно развитие не скольких зародышей в одной семяпочке.

Такие случаи полиэмбрионии были найдены на препаратах. В одной семя почке (рис. 4) было обнаружено два расположенных рядом зародыша из которых один был более развит, чем другой. Окол каждого из них виден комплекс ядер эндосперма. На зародышами, в микропилярной части зародышевог мешка, ядра эндосперма расположены в темноокрашен ном тяже плазмы. Над менее развитым зародышем ещ сохранилась часть разрушающейся и сильно потемнев шей синергиды.

Рис. 3. Семяпочка с четырьмя слившимися зрелыми зародышевыми мешками (15×17)

До конца ли дойдет развитие обоих зародышей разовьется ли только один или оба погибнут, сказат пока трудно. Однако, при проращивании семян был обнаружены две семянки с двумя проростками. Вероят ней всего, что такие растения-близнецы развиваютс из семяпочек с двумя зародышевыми мешками, имею щими самостоятельные нуцеллусы. Но возможно, чт и зародыши двух слившихся зародышевых мешков бу дут развиваться нормально и также дадут два рас тения.

Очевидно, такие же семянки, дающие два растения обнаружил Рудлов ([3]). Он считает, что такие «двойны зародыши» чаще всего возникают из семянок с двум нуцеллусами. Свое предположение он обосновывает тем что двух зародышей в одной семяпочке обнаружен не было.

Из приведенных данных можно сделать заключе ние о наличии полиэмбрионии у земляники.

Однадо Суэж ([5]) отрицал наличие полиэмбрионии у культурной Fraga ria. Свое утверждение он основывал на правильности сегментации при об разовании зародышей. Адвентивных зародышей и дополнительных зароды шей, развившихся в одном нуцеллусе, он не обнаружил.

В нашем случае мы встречаемся с явлениями ложной полиэмбриони При сохранении правильности сегментации и развития зародыша дополни тельное развитие эмбрионов обусловливается особым строением семяпочек в которых несколько зародышевых мешков включено в один нуцеллус. Это по указанию Магешвари ([7]), происходит довольно редко и отмечено тольк у Citrus и Poa pratensis.

Таким образом, у Fragaria grandiflora обнаружено явление ложной по лиэмбрионии, т. е. развитие в одном нуцеллусе двух зародышей из дву

йцеклеток. Это обусловлено особенностями строения семяпочек — нали-ием слившихся зародышевых мешков.

Институт биологии
Академии наук БССР

Поступило
19 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Kichara, Cytologia, **1**, № 4, 345 (1930). [2] F. Pechountre, Ann. Sci., 16, ser. 8, 1 (1902). [3] C. F. Rudloff, Die Gartenbauwissenschaft, **3**, H. 1, 79 (1930). K. Schnarf, Vergleichende Embryologie der Angiospermen, 1931. [5] R. Soueges, ull. Soc. Bot. de France, **82**, № 7—8, 458 (1935). [6] G. Strasburger, Histol. Beitr., . 7, 96 (1909). [7] П. Магешвари, Эмбриология покрытосеменных растений, ИЛ, 954.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. С. КРУЖИЛИН и З. М. ШВЕДСКАЯ

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРОВ В ПРОЦЕССЕ ЯРОВИЗАЦИИ ДВУХЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 22 VI 1957)

При изучении биологических особенностей развития двухлетних расте ний нами проводились наблюдения за содержанием сахаров в них. Мы ис пользовали обычные методы яровизации (прямое воздействие на растени низкими температурами). Нами проводились опыты с двухлетними расте ниями первого года жизни — сеянцами и второго года жизни — семенни ками.

Таблица 1

Изменение содержания сахаров в листьях сеянцев двухлетних растений в процессе я яровизации (в % на сырой вес)

	22 X — перед яровизацией			19 XI — 18 XII яровизация						7 I — конец яровизации		
	моносы	дисахариды	сумма сахаров	моносы	дисахариды	сумма сахаров	моносы	дисахариды	сумма сахаров	моносы	дисахариды	сумма са харов
Капуста сорта № 1												
контроль	0,33	0,75	1,08	0,37	0,02	0,39	0,26	0,04	0,30	0,28	0,20	0,48
яровизированная	0,33	0,75	1,08	1,07	0,31	1,38	0,72	0,31	0,93	0,62	0,22	0,84
Морковь Нантская												
контроль	0,04	0,57	0,61	0,14	0,15	0,29	0,11	0,13	0,24	0,13	0,46	0,59
яровизированная	0,04	0,57	0,61	1,18	1,19	2,37	1,71	0,59	2,30	0,52	1,52	2,04

Для яровизации рассады сеянцев двухлетних растений низкими темпера турами посев семян капусты и моркови был произведен 18 VIII 1956 г в вазоны; всходы появились 22 и 25 VIII. Растения выращивались до двух месячного возраста в оранжерее при температуре 20—25°. В фазе 6—7 ли стьев (28×) половина посевов была перенесена в полухолодную теплицу где они оставались около трех месяцев в условиях, благоприятных для яро визации (2—4° в среднем), на естественном коротком дне (7—9 час.). Конт рольные растения находились в теплой оранжерее (температура более 20— 25°). Стрелкование моркови началось в середине февраля, а капусты в на чале марта. Следовательно, яровизация и световая стадия у них закончились Отдельным опытом было установлено, что для яровизации потребовалос 60—70 дней, — она завершилась до 10 января.

Анализ методом микро-Бертрана показал, что в листьях капусты содер жание сахаров у яровизированных растений, по сравнению с контрольными все время было выше, при этом по дисахаридам эти различия были больше чем по моносахарам (табл. 1).

В листьях моркови при яровизации количество всех сахаров (особенно

иноз) возрастало более значительно, чем у капусты. В январе, при завершении яровизации, изменения шли в прежнем направлении, однако по всем показателям они стали менее резкими. Опыты с яровизацией сеянцев нами проводились в течение трех лет, и были получены отчетливые изменения, подобные вышеприведенным.

Таблица 2

Изменение содержания сахаров в корнеплодах двухлетних растений в процессе яровизации

(в % на сырой вес)

	23 X —перед яровизацией (исходная)			15—19 XI			29—30 XI			26—28 XII		
				яровизация								
	монозы	дисахариды	сумма сахаров	монозы	дисахариды	сумма сахаров	монозы	дисахариды	сумма сахаров	монозы	дисахариды	сумма сахаров
Капуста сорта № 1	1,52	3,97	5,49	1,89	7,54	9,43	2,28	5,60	7,88	1,92	4,62	6,54
Столовая свекла Бордо	0,12	9,19	9,31	0,23	10,63	11,1 (конец яровизации)	0,25	12,0	12,25 (конец яровизации)	0,25	11,1	11,35
Морковь Нантская	2,84	3,44	7,28	2,67	3,20	5,87 (конец яровизации)	4,36	2,29	6,65 (конец яровизации)	3,58	3,71	7,29

Таким образом, в процессе яровизации под влиянием низких температур в листьях сеянцев двухлетних растений накапливаются сахара. Аналогичные изменения в содержании сахаров нами ([1]) ранее наблюдались в листьях стрелкующихся сеянцев двухлетних растений при прививках их на однолетние.

Параллельно определению количества сахаров по микро-Бертрану, нами был проведен анализ качественного состава сахаров при помощи хроматографии на бумаге по А. Н. Бояркину ([2]). Эти определения показали, что в листьях капусты и моркови при яровизации имелось три сахара: глюкоза, фруктоза и сахароза. Фруктозы и сахарозы в листьях яровизировавшихся растений было больше, чем в листьях контрольных растений.

Опыты по яровизации в процессе хранения корней моркови, столовой свеклы и кочанов капусты проводились зимой 1956—1957 гг. Растения с середины октября находились в хранилище в темноте, где поддерживалась температура 1—2°; отсюда семенники брались в разные сроки, высаживались в вазоны и помещались в теплую оранжерею на короткий естественный день для отращивания.

Таблица 3

Изменение содержания дисахаридов в запасных органах семенников в процессе их отрастания после яровизации

Растения и варианты	Сроки проб после высадки по фазам роста			
	перед высадкой	в начале отрастания	перед стрелкованием	в цветение
Морковь Нантская				
дисахариды (в % на сыр. вес)	7,58	3,43	1,73	—
отношение дисахаридов к монозам	2,00	1,00	0,80	—
Свекла Бордо				
дисахариды (в % на сыр. вес)	12,80	8,50	6,15	3,10
отношение дисахаридов к монозам	13,80	12,0	6,00	2,80
Капуста сорта № 1				
дисахариды (в % на сыр. вес)	5,4	2,10	0,64	0,48
отношение дисахаридов к монозам	2,9	0,4	0,5	0,6

Для капусты раннеспелого сорта № 1 оказалось достаточной 20-днев-

ная яровизация, которая завершилась у нее в середине ноября, а для мор кови и свеклы — 35—40-дневная, здесь яровизация закончилась к концу ноября, что было проверено по стрелкованию этих растений после высадки.

Анализы показали (табл. 2), что к концу яровизации содержание саха ров в корнях свеклы, моркови и кочерыгах капусты по сравнению с исход ным количеством (перед яровизацией) увеличилось. При этом у капусты и свеклы накопление сахаров происходило преимущественно в форме саха розы, содержание которой во много раз превышало содержание моносахаров. У моркови накопление сахаров наблюдалось в форме моноз, а количество сахарозы, наоборот, снижалось.

В этих опытах нами пока не изучался вопрос о том, за счет каких форм углеводов происходит накопление простых сахаров в процессе яровизации растений.

Определения при помощи хроматографии на бумаге показали, что в запасных органах капусты, моркови и свеклы присутствуют глюкоза, фрук-

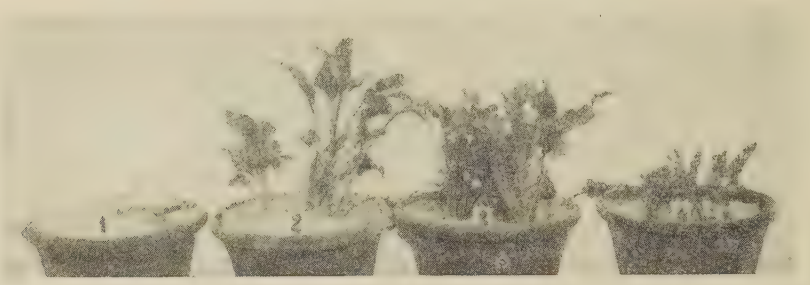


Рис. 1. Яровизация почек столовой свеклы Бордо, отдаленных от корнеплода. Фото 28 I 1957 г.: *1* — контроль — отращивание почек при 22—25°, растения не стрелкуют; *2* — отращивание почек, затем яровизация при 2—4° на коротком дне с 25 X по 10 I, после этого на длинном дне, стрелкуют 21—23 I; *3* — почки отделены от корнеплода после его яровизации, высажены 10 I, выращивание на коротком дне, стрелкуют 20—22 I, *4* — почки яровизировались отдельно от корнеплода, высажены 10 I, выращивание на коротком дне, не стрелкуют

тоза и сахароза. Однако в отличие от моркови, в корнеплодах которой имеются все три сахара, в корнеплодах свеклы как при яровизации, так и без нее, главную и превалирующую долю занимает сахароза.

Аналогичные изменения содержания сахаров наблюдались нами в предыдущие годы при яровизации у злаков в семенниках и семенах.

Л. В. Михайлова ([3]), Н. И. Проскуряков и Н. П. Стражевская ([4]) также пришли к выводу, что при яровизации семян овощных и злаковых культур при низкой температуре сахарам принадлежит специфическая физиологическая роль.

Нами проводились наблюдения в растениях семенников в процессе их отрастания и зацветания после яровизации. Анализ показал, что отмечается быстрая убыль запасов сахаров в корнеплодах, особенно у тех растений, которые раньше начинают отрастать, стрелковать и зацветать. Например, у капусты за 19 дней от момента отращивания до дифференциации стеблевых почек и бутонизации содержание дисахаридов в кочерыгах снизилось в 8 раз, у моркови за этот срок — в 4 раза, а у свеклы только в 2 раза (табл. 3). Количество моносахаридов также резко снижалось. В листьях же растений в это время дисахаридов содержалось в 6—10 раз меньше, чем в корнях. В кочерыге капусты с периода бутонизации начинают преобладать монозы над дисахаридами, что связано с быстрым ростом всех органов растения и его цветением. Следовательно, дифференциация почек, стрелкование и зацветание растений осуществляется при участии сахаров, и особенно дисахаридов, отложенных в запасных органах — корнеплодах и кочерыгах.

В других опытах, где до яровизации удалялись корнеплоды у моркови и свеклы и оставлялись лишь одни почки, стадийные процессы задерживались; если же корнеплоды удалялись после яровизации, то стрелкование проходило нормально, т. е. развитие растений не задерживалось (рис. 1). Следовательно, качественные стадийные изменения в почках семенников моркови и свеклы и стрелкование их в темноте осуществляются за счет запасов питательных веществ в корнеплодах.

Как известно, аналогичные явления наблюдаются при удалении ([5-7]) или истощении ([8]) эндосперма у семян озимых злаков перед их яровизацией.

Следует отметить, что если при яровизации в темноте в условиях пониженных температур (2—4°) содержание дисахаридов в корнеплодах возрастало, то в процессе роста и стрелкования яровизированных корнеплодов также в темноте, но при повышенных температурах (20—25°), наблюдалось уменьшение этих сахаров.

Вероятно, в связи с наличием больших количеств сахаров в запасных органах, яровизация и световая стадия у капусты и моркови на второй год проходят гораздо быстрее, чем у рассады. Например, у семенников раннеспелых сортов капусты, моркови и столовой свеклы яровизация проходит за 20—30 дней, а у сеянцев рассады за 50—70 дней.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Кружилин, З. М. Шведская, ДАН, 98, № 3 (1954). [2] А. Н. Бояркин, Физиол. раст., 2, в. 3 (1955). [3] Л. В. Михайлова, Биологические основы культуры капусты, Изд. АН СССР, 1954. [4] Н. И. Проскуряков, Н. П. Стравевская. Сборн. Биохим. зерна, № 2, Изд. АН СССР (1954). [5] И. М. Дорожкин, Яровизация, № 4 (1937). [6] И. Н. Коновалов, ДАН, 16 (1937). [7] F. Gregory, F. Purvis, Nature, 138, № 8 (1936). [8] В. И. Разумов, Т. В. Олейникова, Д. Т. Иорданов, Физиол. раст., № 1 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИ

Ю. В. РАКИТИН, А. В. КРЫЛОВ и Г. А. ТАРАКАНОВА

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ПЛОДАХ ПРИ СТИМУЛЯЦИИ ИМ ПРОЦЕССА СОЗРЕВАНИЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 20 VI 1957)

Созревание плодов можно стимулировать при помощи многих углево дородов, спиртов, кислот, эфиров и других соединений ([1–14]). В связи с эти был проведен ряд исследований по изучению физиологического действи названных стимуляторов ([7,14–24]). В результате этих исследований получе большой фактический материал, характеризующий вызываемые стимулято рами изменения. Однако в проведенных исследованиях совершенно не за трагивался вопрос о превращении стимуляторов в обрабатываемых им плодах.

Имея в виду, что для понимания действия стимуляторов необходим разрешение и последнего вопроса, мы начали соответствующие исследовани в данной области. В качестве стимулятора созревания мы взяли метиловы спирт, действие которого было испытано впервые на незрелых финиках (и который является веществом довольно простого строения. Исходным опы ным материалом служили незрелые, но уже закончившие рост плоды хурм сорта Хачиа. В предварительном опыте испытывалось действие метилово спирта на скорость процесса созревания. Спирт применялся в виде 25% и 50% водных растворов. Эти растворы вводились в плоды при помощи меди цинского шприца из расчета 0,5 мл раствора на 100 г сырого веса плода Контролем являлись плоды, инъецированные дистиллированной водой из тог же расчета. Инъекция производилась в центральную часть плода: при это игла шприца вводилась в плод через его вершину. Для опыта отбиралис более или менее одинаковые по окраске, форме и весу плоды средней вели чины. Вес отобранных плодов колебался в пределах от 250 до 300 г. Инъек ция растворов спирта и воды была произведена 24 XI 1955 г. Исходные плод имели бледно-желтую окраску, были твердыми и характеризовались силь ной терпкостью. В течение всего периода наблюдения плоды находилис в лабораторном помещении при температуре 18—20°. Плоды считались соз ревшими тогда, когда они приобретали ярко-красный цвет, делались мягким и утрачивали терпкость.

Плоды, инъецированные 25%-ным раствором спирта, созрели через 6 дне от начала опыта. Плоды, в которые вводился 50%-ный раствор спирта стали зрелыми по истечении 13 дней от момента инъекции. Плоды кон трольного варианта приобрели признаки зрелости через 25 дней от срок закладки опыта.

Установив стимулирующие созревание дозы метилового спирта, мы перешли к опытам по изучению превращения этого стимулятора при введе нии его в плоды. Превращение метилового спирта в плодах при стимуляци им процесса созревания мы изучали при помощи метода радиоактивных изо топов на плодах хурмы сорта Хачиа.

Радиоактивный раствор метилового спирта вводили в плоды, так же как в предварительных опытах, путем инъекции его при помощи медицинского прица непосредственно в сердцевину плодов. Рана, возникавшая на плоде после укола его шприцем, покрывалась расплавленным парафином.

В данном опыте мы испытали две концентрации водного раствора метилового спирта — 25 и 50%. Количество каждого из указанных растворов спирта брали из расчета по 0,5 мл на 100 г сырого веса плодов. Удельная радиоактивность каждого из растворов была одинаковой и равнялась 00 μ Cu/мл. Опыт проводился в период с 1 по 7 XII 1956 г.

После инъекции раствора метилового спирта в плоды хурмы, последние ыли помещены в герметические камеры на стеклянных подставках. Камеры находившимися в них плодами хурмы были изолированы от света при помощи колпаков из двойного слоя плотной черной материи. Опыт проводился камере с постоянной температурой, которая на протяжении всего периода аблюдений поддерживалась на уровне 20°.

Из камер с плодами хурмы круглосуточно эвакуировали воздух при омощи форвакуумного масляного насоса. Эвакуировавшийся воздух одержал газообразные продукты превращения метилового спирта, и, воз-

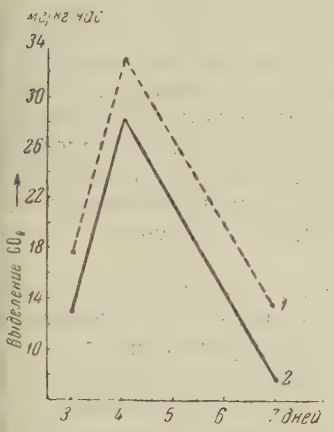


Рис. 1

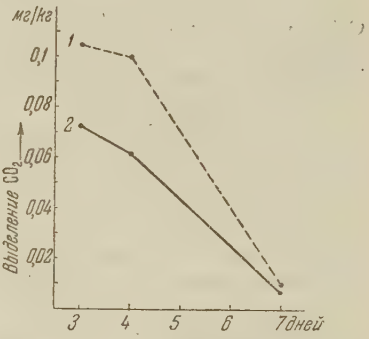


Рис. 2

ожно, пары метилового спирта, которые могли образоваться в результате спарения последнего из плодов. То количество воздуха, которое эвакуировалось из герметических камер, непрерывно восполнялось новыми порциями очищенного от углекислоты воздуха. Воздух, поступавший в камеры, роходил двойную очистку в 40%-ном растворе едкого кали. Таким образом, в камерах с плодами хурмы поддерживалось постоянное давление зов.

Воздух, откачиваемый из камер с плодами хурмы, проходил через серию азличных поглотителей, в которых задерживались все летучие продукты изнедеятельности плодов, в том числе и продукты разложения метилового ирта, а также и пары метилового спирта. Воздух, выходя из камеры, в первую очередь проходил через поглотитель, содержавший насыщенный раствор драта окиси бария. В этом поглотителе задерживалась вся углекислота, и бразовывающийся осадок $BaCO_3$ оседал на дно поглотителя.

Пройдя поглотитель с $Ba(OH)_2$, воздух поступал последовательно в ва поглотителя с крепкой азотной кислотой, а затем просасывался через клянку с насыщенным раствором перманганата калия, подкисленным рной кислотой.

Мы предполагали, что испарившийся из плодов хурмы метиловый спирт, также образовавшиеся в результате разложения метилового спирта

в плодах такие продукты, как муравьиный альдегид, муравьиная кисло
и другие вещества, пройдя через крепкую азотную кислоту и подкисленны
раствор перманганата калия, окисляется до углекислоты. Возникшая в р
зультате этого углекислота задерживалась в поглотителе с 40%-м раствор
едкого кали. Из поглотителя с едким кали воздух пропускался через ко
центрированную серную кислоту с целью задержать другие продукты, к
торые, возможно, не были связаны в предыдущих поглотителях. Из погл
тителя с концентрированной H_2SO_4 воздух проходил через трубки, запо
ненные комовой натронной известью, и только тогда уже попадал в фо
вакуумный насос.

Наряду с плодами, в которые был введен радиоактивный раствор метил
вого спирта, в опыт были включены и плоды с введенной в них в соотве
ствующем количестве дистиллирова
ной водой. Последний вариант слу
жил контролем. Помимо учета ради
активности поглотителей, мы учит
вали также общее количество угл
кислоты, выделившейся в процес
дыхания плодов. Это определени
производилось путем взвешивани
всего количества $BaCO_3$, образова
шегося за каждый учитываемый п
риод опыта. Это позволяло нам
только определять интенсивность вы
деления углекислоты в процессе ды
хания плодов, но и учитывать дин
мику превращения метилового спи
та в процессе созревания плод
хурмы.

Таблица 1

Превращение метилового спирта в плодах хурмы при введении последнего в качестве стимулятора созревания (в % к введенному в плоды количеству метилового спирта)

	25%-й CH_3OH	50%-й CH_3OH
CH_3OH, разложившийся до CO_2	7,6	7,1
CH_3OH, выделившийся в виде других летучих продуктов, кроме CO_2,— в процессе созревания	21,6	21,6
CH_3OH и другие летучие продукты, выделившиеся из плодов в процессе их сушки	67,2	67,7
CH_3OH, прочно связавшийся в плодах	3,6	3,6

Из рис. 1, на котором приведен
результаты учета общего количест
углекислоты, образовавшейся в пр
цессе дыхания плодов, видно, что и
тенсивность дыхания плодов хурм
под влиянием 50%-го раствора метилового спирта (*1*) выше, чем пр
25%-м растворе (*2*). Такая картина сохранялась на протяжении все
периода опыта.

Определение удельной радиоактивности углекислого бария и на основ
нии этого произведенный расчет общей радиоактивности по каждому уче
ному периоду опыта позволило нам проследить динамику разложения мет
лового спирта в процессе созревания плодов.

Из кривых, представленных на рис. 2, видно, что наиболее интенсивно
образование углекислоты за счет разложения метилового спирта в плода
отмечается на третьи сутки после введения раствора стимулятора в плоды
Такой характер превращения метилового спирта отмечается как при конце
трации его 25% (*2*), так и при концентрации 50% (*1*).

На седьмые сутки, т. е. к тому времени, когда плоды хурмы уже по
ностью созрели, выделение радиоактивной углекислоты практически пр
кратилось.

Общая картина превращения метилового спирта в плодах хурмы пр
стимуляции им процесса созревания представлена в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что при испытанных нами дозах метилово
спирта превращение его в плодах хурмы происходит однотипно.

Таким образом, проведенный опыт показывает, что метиловый спир
будучи введенным в плоды в стимулирующих дозах, претерпевает в н
глубокие превращения, вплоть до полного разрушения с образованием угл
кислоты. В общей сложности около $^1/_3$ введенного метилового спирта обе

реживается плодами путем его разложения и выделения в неизмененном виде летучивание). Весьма незначительная доля метилового спирта остается рочно связанной плодами (3,6%). Около $^2/_3$ метилового спирта на протяжении всего периода созревания остается в плодах в неизмененном виде.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
19 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. E. Vinson, J. Am. Chem. Soc., **32**, 208 (1910). [2] H. C. Gore, US Dept. Bur. hem. Bull., 141 (1911). [3] H. C. Gore, US Dept. Bur. Chem. Bull., 1955 (1912). [4] F. E. Denny, J. Agr. Res., **27**, 757 (1924). [5] R. B. Harvey, Canad. Horticult., **49**, 6 (1925). [6] R. B. Harvey, L. O. Regeimbal, Proc. Am. Soc. Plant Physiolosts, Abstr. of Paper, Philadelphia, 1926. [7] R. B. Harvey, Minnesota Agr. Exp. St. ull., **247**, 1 (1928). [8] В. М. Козлов, Сад и огород, № 5, 27 (1928). [9] Ф. В. Церетинов, Тр. Научн.-иссл. и энохимич. инст. НКЗ, вып. 2 (5), 1931. [10] С. В. Солдатенков, М. Г. Кубли, ДАН, **1**, 85 (1934). [11] С. В. Солдатенков, ДАН, **1**, 7—8, 571 (1935). [12] Ю. В. Ракитин, Ф. Булатов, А. Столяров, Изв. АН ССР, ОМЕН, № 8—9, 1123 (1935). [13] Ю. В. Ракитин, ДАН, **3** (12), № 5, (100), 229 1936). [14] Ю. В. Ракитин, Ускорение созревания плодов, Изд. АН СССР, М., 1953. L. O. Regeimbal, R. B. Harvey, Proc. Am. Ass. Asv. Sci. Kansas City (1925). L. O. Regeimbal, R. B. Harvey, Proc. Am. Soc. Plant Physiol., Abstr. of aper, Philadelphia, 1926. [17] Н. Н. Иванов, С. М. Прокошев, М. И. Габунья, р. прикл. бот., генет. и селекц, **25**, в. 1, 223 (1930/31). [18] С. М. Прокошев, Г. Н. ихонова, Тр. прикл. бот., генет. и селекц., сер. 3, № 14, 41 (1936). [19] Ю. В. Ракитин, Тр. Горьковск. с.-х. инст., в. 1, 91 (1936). [20] А. Л. Курсанов, Н. Н. рюкова, Биохимия **3**, в. 2, 202 (1938). [21] Ю. В. Ракитин, Природа, № 7, 70 940). [22] Ю. В. Ракитин, Физиологические основы ускорения созревания плодов, октерская диссертация, М., 1940. [23] С. В. Солдатенков, Роль кислорода в созревании плодов, Л., 1941. [24] Ю. В. Ракитин, Изв. АН СССР, № 5, 547 (1946); Вестн. Н СССР, № 7, 49 (1948); Природа, № 7, 53 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 2

ФИТОПАТОЛОГИЯ

В. В. ФИЛИППОВ и Л. И. АНДРЕЕВ

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНОВ В ЛИСТЬЯХ ПШЕНИЦЫ, ПОРАЖЕННЫХ РЖАВЧИНОЙ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 10 V 1957)

Потребность фитопатогенных грибов в витаминах может отражать степень доступности витаминов растения-хозяина для паразита, поскольку последний может обладать потребностью в экзогенном поступлении только тех витаминов, которые он находит у растения-хозяина. В этом отношении изучение динамики витаминов в тканях пораженных растений важно для выяснения их роли во взаимоотношениях пораженного растения и паразита.

Нами было определено содержание тиамина, пантотеновой кислоты и биотина в листьях пшеницы. Листья пшениц, пораженных и непораженных желтой ржавчиной, собирались на участках Пржевальского опорного пункта Киргизского института земледелия при естественном поражении растений популяцией ржавчины в фазе цветение — начало колошения. Собранный материал фиксировался при 75°. Одновременно с этих же участков собирались споры желтой ржавчины (Puccinia glumarum (Schmidt) Erikss. et Henn.). Споры бурой ржавчины (Puccinia triticina Erikss.) собирались с посевов пшеницы в экспериментальном хозяйстве Главного ботанического сада АН СССР «Снигири».

Таблица 1

Динамика витаминов в листьях озимого пшенично-пырейного гибрида А-10 в зависимости от степени поражения желтой ржавчиной (в μг на 1 г сухого вещества)

Степень поражения листьев	Тиамин	Пантотеновая кислота	Биотин
0	3,31	27,9	0,40
2	1,47	11,8	1,10
4	4,13	36,4	2,80

Витамины определялись микробиологическим методом: тиамин — одним из вариантов метода Шопфера ([1]), биотин—дрожжевым методом, пантотеновая кислота — дрожжевым методом с использованием штамма дрожжей и специальной процедуры, разработанной для определения биотина ([2]). Во всех анализах определялась свободная пантотеновая кислота.

Нами было определено содержание витаминов в листьях озимого пшенично-пырейного гибрида А-10, который в районе г. Пржевальска является восприимчивым к поражению желтой ржавчиной (табл. 1). Для анализа использованы листья, в различной степени пораженные ржавчиной. Степень поражения определялась по шкале Вавилова ([3]).

Полученные результаты говорят о незначительном возрастании тиамина и пантотеновой кислоты в сильно пораженных листьях. Однако эта тенденция проявляется не при всякой степени поражения. Понижение содержания тиамина и пантотеновой кислоты при поражении 2-й степени, по сравнению со здоровыми растениями, можно было бы объяснить ошибкой при визуальном определении степени поражения, если бы не было постоянного и значительного возрастания содержания биотина одновременно с усилением поражения. Возрастание содержания биотина в каждой группе примерно в 2,5—

3 раза. Такое увеличение биотина в сформировавшихся листьях пшениц не удавалось вызвать какими-либо физиологическими воздействиями ил наблюдать в связи с возрастными изменениями. В листьях фасоли, пораже ных ржавчиной, Ярвуд ([4]) наблюдал отчетливое накопление пантотеновс кислоты и не обнаружил накопления тиамина, рибофлавина, фолиевой и н котиновой кислот.

Нами также было проведено определение содержания витаминов в л стьях некоторых поражаемых и непоражаемых гибридов, которые получен от скрещивания сортов Новинка с Эритроспермум 5 и Рауданей с Батка красный (табл. 2). Линии этих гибридов с различной устойчивостью к поражению ржавчиной были получены на Пржевальском опорном пункте Киргизского института земледелия в результате индивидуального отбора на устойчивость к ржавчине. Таким образом, эти отборы однородны по происхождению и очень сходны морфологически, но сильно отличаются по своей устойчивости к ржавчине.

Таблица 2

Содержание витаминов в здоровых и п раженных желтой ржавчиной листь пшеницы (в μг на 1 г сухого веществ

Гибрид	Тиамин	Пантотеновая кислота	Биотин
Новинка × Эритроспермум 5			
устойчивая линия	1,20	13,4	0,
восприимчивая линия	2,93	36,4	2,
Рауданей × Баткан красный			
устойчивая линия	1,29	9,6	0,
восприимчивая линия	2,62	33,6	3,

В подвергнутых исследованию гибридах выявляется накопление в пораженных листьях всех исследуемых витаминов. Из них содержание тиамина увеличивается примерно в 2 раза, пантотеновой кислоты — в 3 раза, а биотина — в 4—6 раз.

Обычно у растений накопление биотина наблюдается в меристематических тканях и происходит параллельно с синтезом белка. Повышение содержания биотина в сформированном листе может служить показат лем не только наличия поражения, но и степени его.

В связи со значительным накоплением витаминов в листьях пшениц пораженных желтой ржавчиной, возникает вопрос о месте их локализаци

Таблица 3

Содержание витаминов и азота в спорах ржавчины (в 1 г сухого вещества)

Витамин	Бурая ржавчина	Желтая ржавчина
Тиамин (μг)	2,69	5,99
Биотин (μг)	1,84	5,67
Пантотеновая кислота (μг)	—	243,0
Общий азот (мг)	2,86	3,69

Наши анализы показали, что споры и ключительно обогащены витаминам особенно биотином и пантотеновс кислотой (табл. 3). По сравнению с тк нями здорового листа, содержание би тина в спорах выше в 10 раз, а па тотеновой кислоты—в 20 раз. Но есл сравнить содержание биотина и па тотеновой кислоты в пораженных ли тьях и спорах, то различие уменьшае ся. Вес спор, образующихся на пов рхности листа, составляет незнач тельную величину, и поэтому ясно, ч основная масса витаминов локализ вана не в спорах, а в клетках пор женного листа.

В спорах желтой ржавчины содержание биотина является максимал ным для растительного материала вообще, только в печени животных с держание достигает примерно такого же уровня, а содержание в них пант теновой кислоты превышает все полученные для биологического материа данные.

Значение больших запасов в спорах физиологически активных вещес для развития грибов в фазе инфекционной капли показано Сухорук

ым ([5]). Это хорошо иллюстрируется обнаруженной недавно ролью иотина для фитопатогенного гриба Myrothecium verrucaria ([6]). Прораста-щие споры его выделяют во внешнюю среду биотин, и дальнейшее их про-астание зависит от создавшейся концентрации биотина, т. е. в конечном ете от запасов биотина в самой споре. Из табл. 3 видно, что в спорах бурой жавчины витаминов меньше, чем в спорах желтой ржавчины (при расчете а 1 г сухого вещества). Возможно, что расхождение в содержании витами-ов между этими двумя видами обусловлено различием в размерах и весе спор. Диаметр спор был определен микроскопически, а удельный вес и вес спор — по несколько измененному методу Хаддада и Линдегрена ([7]), основанному на законе Стокса о падении тел в жидкостях. На основе морфологических показателей вычислено содержание витаминов в отдельной споре (табл. 4).

Таблица 4

Морфологическая и химическая характеристики спор ржавчины

	Бурая ржавчина	Желтая ржавчина
иаметр, μ (средн. из 100 опред.)	23,19	23,09
дельный вес (средн. из 100 опред.)	1,74	1,77
ес, мγ (средн. из 100 опред.)	11,37	11,39
одержание: (в μγ)		
общий азот,	32,6	42,1
тиамин,	0,030	0,068
биотин,	0,021	0,064
пантотеновая кислота	—	2,69

Морфологические признаки спор обоих видов оказались одинаковыми, но в среднем отдельная спора желтой ржавчины содержит витаминов больше, это различие можно считать видовым. Концентрация витаминов в споре елтой ржавчины значительно превышает их концентрацию в живых клет-ах листа пшеницы, например содержание тиамина возрастает примерно 15 раз, биотина — в 50 раз и пантотеновой кислоты — в 200 раз.

В ы в о д ы. В листьях пшеницы, пораженных ржавчиной, возрастает одержание тиамина, пантотеновой кислоты и биотина. Обнаружена устой-ивая зависимость между степенью поражения и содержанием биотина. Спо-ы желтой ржавчины содержат биотин и пантотеновую кислоту выше заре-истрированных уровней содержания этих витаминов не только в растител-ых, но и в животных тканях. Определено содержание витаминов в отдель-ой споре бурой и желтой ржавчины. Содержание тиамина и пантотеновой ислоты в листьях устойчивых линий пшениц, полученных путем отбора а непоражаемость, в 1,5—2 раза ниже, чем у поражаемых гибридов. Жел-ая ржавчина, споры которой обогащены витаминами, развивается на убстрате, также богатом витаминами (молодые растения). Бурая ржав-ина, споры которой содержат меньшее количество витаминов, поражает астения, как известно, на более поздних стадиях развития, т. е. развивается а субстрате, обедненном витаминами.

Главный ботанический сад
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Correns, Biol. Ztbl., **74**, № 1/2, 87 (1955). [2] В. В. Филиппов, Биохи-ия, **20**, № 1, 82 (1955). [3] Н. И. Вавилов, Сборн. Теоретические основы селекции ра-ений, **1**, 339—990, 1935. [4] C. E. Yarwood, A. P. Hall, M. M. Nelson, Science, 7, 326 (1953). [5] К. Т. Сухоруков, Физиология иммунитета растений, Изд. Н СССР, 1952. [6] G. R. Mandels, Am. J. Bot., **42**, № 10, 921 (1955). [7] S. A. Haddad, C. C. Lindegren, Appl. Microbiol., **1**, № 3, 153 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИ

Л. Н. ВЕЙЦМАН

СОХРАНЕНИЕ ОПЛОДОТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СПЕРМИЕВ В ПОЛОВЫХ ПУТЯХ ЦЕСАРОК-САМОК

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 5 I 1957)

Как известно, сперматозоиды птиц сохраняют способность к оплодотв рению яйцеклеток в половых путях самок на протяжении некоторого вр мени после их осеменения. Наиболее обстоятельно это изучено на сельск хозяйственных птицах из семейства Phasianidae. Сообщают, что домашн куры несут оплодотворенные яйца еще в течение 15—19 суток после изол ции самок от самцов ([1–3]); индейки — около 17 суток ([4]). Для цесарок п этому вопросу вообще нет литературных данных.

Рис. 1. Снижение оплодотворенности яиц у цесарок-самок (*1*) и кур (*2*) после их изоляции от самцов

При содержании цесарок (как и других видов сельскохозяйственны птиц) иногда оказывается необходимым удалить самцов. Такие случаи мог встретиться при селекционной работе, при физиологических исследовани и т. д., когда нужно срочно заменить почему-либо нежелательного самц На производстве, где для инкубации используют цесариные яйца в течен сравнительно короткого промежутка времени, может оказаться рентабел ной максимально ранняя отбраковка и последующий забой лишних, а и всех самцов. В обоих случаях как экспериментатору-биологу, так и сп циалисту-птицеводу необходимо точно знать, когда же нужно изолирова самцов, чтобы к определенному времени самки стали полностью стерильным

Для уточнения этого вопроса был поставлен следующий эксперимент 20 молодых самках-цесарках при вольерно-выгульном содержании. 24 V в разгаре племенного сезона, все цесарки-самцы, до этого содержавшие на выгуле вместе с самками, были изолированы. Начиная с этого дня в яйца, снесенные подопытными цесарками, ежедневно собирали и по вечера закладывали в инкубатор. Наблюдения продолжались в течение 30 дне

Как можно видеть на рис. 1, оплодотворенность яиц начала заметно умень-
аться примерно с десятого дня опыта. Полное наступление стерильности
мок произошло только на 20-й день после изоляции самцов. Резкие зигзаго-
бразные скачки кривой объясняются относительно небольшим числом под-
пытных птиц. Для сравнения приводятся результаты аналогичного опыта
. Я. Соколова ([1]) на 13 курах разных пород.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что спермии в половых
утях цесарок-самок сохраняют оплодотворяющую способность до 20 суток
момента последнего осеменения. Общий характер кривой, показывающей
дение оплодотворенности яиц у цесарок, весьма сходен с таким же про-
ессом у кур.

При экспериментальной или селекционно-племенной работе с цесарками
ледует учитывать, что действие сперматозоидов данного самца может про-
виться даже на 20-й день после его удаления. Поэтому происхождение моло-
ой птицы от нового самца можно считать достоверным лишь по истечении
ого срока. Кроме того, при получении в хозяйстве нормально оплодотво-
енных племенных яиц, можно удалять самцов за 10 дней до того срока,
огда намечается прекратить сбор яиц для инкубации.

Всесоюзная сельскохозяйственная
выставка

Поступило
4 I 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Я. Соколов, Уч. зап. Казанск. гор. пед. инст., в. 1 (1939). [2] М. М. Лебе-
в, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1951). [3] В. А. Липпинкот, Птицеводство,
32. [4] И. И. Абозин, Птицеводство, 1895.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИ

А. А. ВОЙТКЕВИЧ

ОСОБЕННОСТИ ИННЕРВАЦИИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КОНЕЧНОСТЕЙ ОБРАЗУЮЩИХСЯ У ЛЯГУШКИ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 27 V 1957)

В предыдущих сообщениях ([1–3]) было описано уникальное явление сво образного развития дополнительных конечностей у большого числа ос бей озерной лягушки, отловленных из естественных водоемов. Дополнител ные образования нами изучены у 304 особей разного возраста, из которы у 295 изменения ограничивались преимущественно областью правой задн конечности. Классификация имевшихся уклонений от нормы выявила 24 ра личных варианта отношения дополнительных образований к основной прав задней конечности. Подавляющее большинство, примерно две трети вс измененных особей, имели сформированную дополнительную конечность, к торая была сращена с основной правой задней конечностью или в облас бедра, или в области бедра и голени, или на всем протяжении, вплоть лапки (рис. 1 *а*, *б*).

Рис. 1. Два варианта сращения дополнительной конечности с основной

Изучение поведения молодых лягушек (сеголеток) и ряда взрослых ос бей, обладавших дополнительными конечностями, позволило установит что дополнительное образование, сколь бы дифференцировано оно ни был не обладало подвижностью, присущей задним конечностям в норме, и обнаруживало обычной реакции на химические и механические раздраж

ия. В ряде опытов на декапитированных молодых лягушках нанесение здражения в область лапки основной или дополнительной правой задней нечности сопровождалось отдергиванием только основной правой конечсти. При погружении кончика лапки в 0,5%-й раствор H_2SO_4 отдергивание вой задней конечности наступало в среднем через 1,06 сек., отдергивание новной правой задней конечности происходило через 1,45 сек.; при нанении же такого раздражения на лапку дополнительной правой конечности дергивалась только основная правая конечность, оттягивая тем самым и полнительную конечность. При этом реакция отдергивания наступала лько через 1,89 сек. (ряд таких повторяющихся на новых лягушках опытов л проведен в начале сентября). В серии аналогичных опытов на материале, нятом из естественного водоема в более позднее время (первая половина тября), были подтверждены различия в скорости реакции отдергивания зависимости от того, на лапку какой конечности наносилось химическое здражение (соответственно названным выше условиям опыта были полуны следующие средние цифры: 1,65, 2,15; 2,30 сек.).

Укол иглой в область лапки левой и основной правой задней конечностей зывал быстрое отдергивание, тогда как при том же раздражении дополтельной конечности отдергивание основной правой конечности запаздыло на 0,3—0,4 сек.

Такого рода наблюдения навели нас на мысль о возможной разнице иннервации основной и дополнительной конечностей. Мы изучили визуьно и микроскопически состояние и топографию нервных проводников, а кже строение спинного мозга и спинальных ганглиев. Для гистологической работки весь материал фиксировался в 10%-м нейтральном формалине. осле декальцинации производилась заливка в целлоидин; окраска — гемаксилином с эозином; кроме того, применялась импрегнация серебром по етодике Бильшовского — Буке в модификации Лаврентьева. Измерения азличных структур на окрашенных гематоксилином с эозином гистологических препаратах с помощью окулярного микрометра с подвижной шкалой елали наши сопоставления достаточно объективными.

В организации пояснично-крестцового сплетения и выходящих из него femoralis anterior и n. ischiadicus не наблюдается уклонений от нормы. днако расположение спинномозговых нервов правой половины тела недко оказывается нарушенным, так как сплетение располагается под общей одвздошной артерией, а не над ней, как в норме, или в левой стороне. бщий n. femoralis anterior правой стороны иннервирует общее бедро сроссихся основной и дополнительной конечностей. Иннервация других отделов ополнительной конечности осуществляется ветвью от седалищного нерва сновной конечности. Место отхождения новой ветви седалищного нерва дополнительную конечность варьирует в зависимости от места сращения онечности: чем меньше протяженность области сращения, тем ранее отходит овая ветвь седалищного нерва в дополнительную конечность. Ветвления ополнительных бедренного и седалищного нервов в добавочной конечности вляются обычными, но с более значительными индивидуальными вариациями, чем в норме.

У особей с добавочными конечностями не наблюдается значительной симметрии в размерах и очертаниях правой и левой половин спинного озга. На поперечных гистологических срезах контуры серого вещества беих половин мало отличаются. Нейроны передних рогов, как известно, меют неодинаковую величину. На гистологических срезах в вентральноатеральной области каждого переднего рога располагается группа из 6—крупных мультиполярных нейронов. Размеры таких нейронов у молодой оловозрелой лягушки колеблются около величины 50×30 μ (наши измеения, в среднем, 49,2×32,1 μ, 47,6×33,4 μ). При наличии дополнительной онечности у сеголетки число крупных нейронов в переднем роге правой тороны на 2—5 больше, чем на левой; их размеры 44,9 ×39,2 μ против

32,2×27,8 μ на левой стороне; соответственно диаметр ядер 22,0 μ проти 20,7 μ. Такие крупные нервные клетки правой стороны обнаруживаю повышенную способность импрегнироваться серебром. Площади поперечны срезов через передние корешки правой и левой сторон существенно не отли чаются друг от друга. Таким образом, при некоторых различиях в размера числе и состоянии крупных моторных нейронов, все же не наблюдается зна чительных сдвигов, адекватных удвоению общей массы сросшейся комбини рованной конечности. Напротив, в размерах спинальных ганглиев и числ составляющих их нейронов в области VIII, IX и X спинномозговых не вов имеется в ряде случаев большая разница. Последняя тем более значи тельна, чем меньше степень сращения хорошо дифференцированной доба вочной задней конечности с основной. Спинальные ганглии правой сторон увеличены по сравнению с нормой и ганглиями противоположной стороны.

В табл. 1 приведены средние цифровые данные, характеризующие спи нальные ганглии у лягушек в норме и при сращении дополнительной ко нечности с основной в двух различных вариантах (промеры производилис на наибольших по размерам гистологических срезах через ганглий).

Таблица 1

Вариант лягушки	Общие размеры ганглия, μ	Нейроны				
		число больших	число малых	диаметр, μ	диаметр ядра, μ	Отношение объема протоплазмы к объему ядра
Нормальные лягушки						
Нп	(л) 1187×902	52	82	66,8	29,5	10,63
	(п) 1119×868	46	95	65,9	28,9	10,05
Нс	(л) 644×340	28	45	42,8	20,3	8,37
	(п) 635×367	31	43	40,5	19,1	8,55
Лягушки с дополнительными конечностями						
Уб	(л) 684×321	26	32	43,6	23,2	5,64
	(п) 1106×461	49	37	47,0	26,8	4,33
Ул	(л) 945×368	57	16	54,6	29,4	1,40
	(п) 906×445	63	5	52,4	32,7	3,11

Примечание. Нп — нормальная половозрелая лягушка (вес 33,5 г): Нс — нор мальная сеголетка (вес 1,2 г); Уб — имеется дополнительная хорошо дифференцированна конечность, сращение с основной ограничено областью бедра (вес 2,2 г, рис. 1*а*); Ул — дополнительная конечность сращена с основной на всем протяжении вплоть до лапк (вес 2,7 г, рис. 1*б*); л — левая сторона, п — правая сторона.

Как видно из табл. 1, наряду с увеличением общих размеров спинальных ганглиев правой стороны, возрастает число нейронов и величина каж дого из них, особенно увеличивается объем их ядер (Уб). Соответствующа разница отмечена и в толщине задних корешков правой и левой сторон Такого рода различия в размерах и морфо-функциональной характеристик спинальных ганглиев тем более выражены, чем лучше дифференцирован дополнительная конечность и чем более она обособлена от основной (рис. 1 *а*). При полном сращении двух конечностей вплоть до лапки (Ул) разниц в общих размерах спинальных ганглиев уже не проявляется, хотя числ крупных нейронов увеличивается. Отношение объема протоплазмы к объ ему ядра в крупных нейронах имеет минимальную величину ([3], [11]). Как пра вило, сращение конечностей осуществляется вентральными поверхностями при наличии общего сильно пигментированного на всем протяжении кож ного покрова, типичного по своим признакам для дорзальной стороны тел

рис. 1б). Такой тип кожного покрова указывает на уменьшение экстероре-
цепции, обычно более интенсивно представленной в коже вентральной сто-
роны тела.

Результаты морфологического исследования оказались в соответствии данными физиологического эксперимента. Развитие обособленной дополнительной конечности сопровождается значительной гипертрофией нервных компонентов афферентной части рефлекторной дуги без адекватного увеличения морфологических структур эфферентного звена. При относительно нормальной топографии нервных проводников в дополнительных конечностях имеет место лишь центростремительное проведение нервного импульса. На добавочную конечность, по-видимому, не распространяется дополнительная эффектная иннервация: функциональная нагрузка основной конечности все же увеличивается, так как она обнаруживает двигательные реакции (отягивая прикрепленную к ней добавочную конечность) и в ответ на раздражения, наносимые на добавочную конечность. Этим объясняется увеличение размеров моторных нейронов, особенно объема их ядер, при некотором увеличении числа таких клеток. Увеличение ядер моторных нейронов происходит и в экспериментальных условиях при функциональной гипертрофии мышц конечности ([10]).

Данные изученного нами своеобразного природного феномена — увеличение объема формообразования в области локализации задней конечности — показывают тот же характер становления нервных связей между дополнительной конечностью и спинным мозгом, как и в лабораторных опытах Детвилера ([4-6]), Гамбургера ([7,8]) и др. В опытах на хвостовых амфибиях пересадка почки конечности на боковую поверхность тела не сопровождается увеличением числа моторных нейронов в передних рогах спинного мозга. В аналогичных экспериментах на зародышах птиц гипертрофия распространяется и на моторные нейроны ([8]). В опытах на аксолотлях было установлено, что увеличение или уменьшение рецепторного поля покрова сопровождается гипертрофией структур афферентного звена; в то же время увеличение объема иннервируемых мышечных волокон не сопровождается повышением количества моторных нейронов в спинном мозге ([6, 9]). При искусственном уменьшении рецепторного поля (удаление больших участков кожи при сращении боковыми сторонами двух зародышей) число нейронов в спинальных ганглиях соответствующей стороны тела уменьшается до 60%, в то же время число моторных нейронов сохраняется без изменений.

В заключение укажем на разницу между нашими наблюдениями и известными лабораторными опытами трансплантации почки конечности или ее индукции, когда дополнительная конечность развивается обособленно от основной. В наших же случаях добавочные конечности развивались в качестве придатков к основной хорошо дифференцированной конечности; как правило, между ними имело место сращение хотя бы в проксимальных отделах, и это обстоятельство могло найти свое отражение и в характере эфферентной иннервации.

Воронежский
медицинский институт

Поступило
13 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Войткевич, ДАН, **60**, 2, 305 (1948). [2] А. А. Войткевич, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **32**, 2, 41 (1955). [3] А. А. Войткевич, Природа, 2, 100 (1955). [4] S. R. Detwiler, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **6**, 96 (1920). [5] S. R. Detwiler, J. Exp. Zool., **45**, 399 (1926). [6] S. R. Detwiler, Quart. Rev. Biol., **1**, 61 (1926). [7] V. Hamburger, Arch. f. Entwicklungsgesch., **119**, 47 (1929). [8] V. Hamburger, Physiol. Zool., **12**, 3, 268 (1939). [9] L. J. Schwind, J. Exp. Zool., **59**, 2, 265 (1931). [10] G. Wendt, Verhandl. Anat. Gesellsch., Jena, **97**, 203 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. Я. ФРИДЕНШТЕЙН

КОСТЕОБРАЗОВАНИЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭПИТЕЛИЯ ЖЕЛЧНОГО ПУЗЫРЯ (ГИСТОГЕНЕЗ И ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ)

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузеном 27 VI 1957)

Переходный эпителий мочевыводящих путей у млекопитающих обладает, как известно ([1–3]), остеогенетической активностью. Она обнаруживается в условиях необычного, атипического взаимодействия с соединительной тканью, когда дифференцировка эпителия идет таким образом, что содержимое цитоплазмы эпителиальных клеток определенной зрелости поступает в подлежащую соединительную ткань ([4, 5]). В частности, это относится к полисахаридам типа гликогена: при нормальной дифференцировке переходного эпителия они концентрируются в поверхностной зоне эпителиального пласта и, возможно, выделяются в просвет мочевыводящих путей; в условиях костеобразовательного взаимодействия полисахариды переходного эпителия изливаются в подлежащую соединительную ткань ([6]). При этом участки эпителиального пласта, индуцирующие остеогенез в соединительной ткани, характеризуются высоким содержанием РНК в цитоплазме и ядрышке эпителиальных клеток, увеличенными размерами ядра ([7]), высокой активностью щелочной фосфатазы ([8,9]).

Имеются наблюдения, что костная ткань может возникать и около стенки желчного пузыря ([10]). Однако какие-либо данные о механизме этого процесса или даже о его морфологическом выражении не известны.

Настоящее исследование представляет попытку морфологического анализа природы (гистогенеза) указанного явления в свете тех данных, которые были получены для переходного эпителия.

Морским свинкам под фасцию прямой мышцы живота проводилась гомотрансплантация измельченной ножницами стенки желчного пузыря. В сроки от 3 до 19 дней трансплантаты фиксировались по Гелли, Шабадашу и охлажденным ацетоном. Окраска срезов железным гематоксилином, на полисахариды по Шабадашу — Хотчкиссу, (ШИК) и муцикармином, на щелочную фосфатазу — по Гомори, на нуклеиновые кислоты— по Браше и Фельгену.

Через 5 дней после трансплантации пересаженные кусочки эпителия окру-

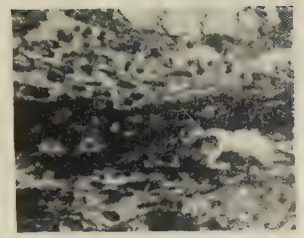
---

Рис. 1. *а*—трансплантат 12 дней; фрагмент костной ткани под эпителием; Гелли; железный гематоксилин; об. 10Х; *б* — трансплантат 12 дней; сверху нормальная дифференцировка эпителия и базальная мембрана в стенке цисты, внизу—костная ткань под эпителием. Шабадаш; ШИК-гематоксилин; об. 10Х

Рис. 2. *а*—трансплантат 10 дней; нормальная дифференцировка эпителия в стенке цисты, секреция в полость; Шабадаш; ШИК-гематоксилин; об. 40Х; *б* — трансплантат 7 дней; рост эпителиального пласта по соединительной ткани; Гелли; железный гематоксилин; об. 40Х

Рис. 3. а — трансплантат 12 дней; эпителий над очагом остеогенеза; объяснение в тексте; Гелли; железный гематоксилин; об. 90Х; *б* — трансплантат 12 дней; остеогенез под эпителием; Шабадаш; ШИК-гематоксилин; об. 40Х

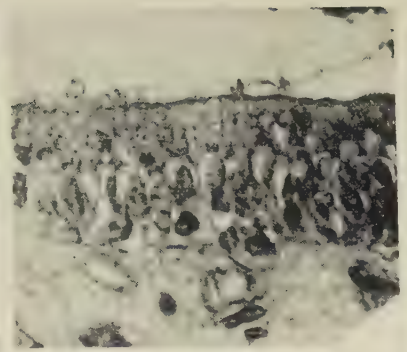
Рис 4. *а*—трансплантат 9 дней; врастание эпителия в подлежащую ткань в участках будущего остеогенеза; Гелли; железный гематоксилин; об. 40Х; *б*—трансплантат 12 дней; очаг развивающейся костной ткани (положительная реакция на фосфатазу) под эпителием (отрицательная реакция на фосфатазу); ацетон; Гомори; об. 20Х



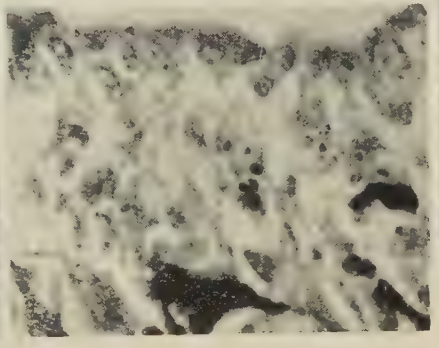
а

б

Рис. 1

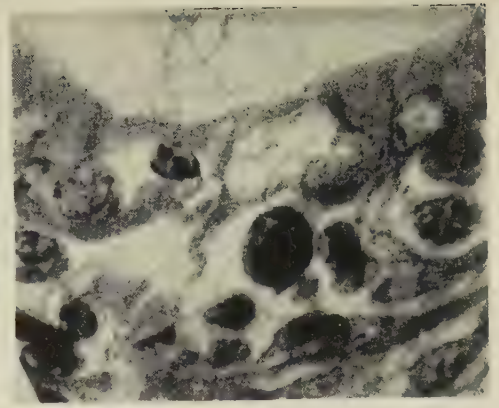


а

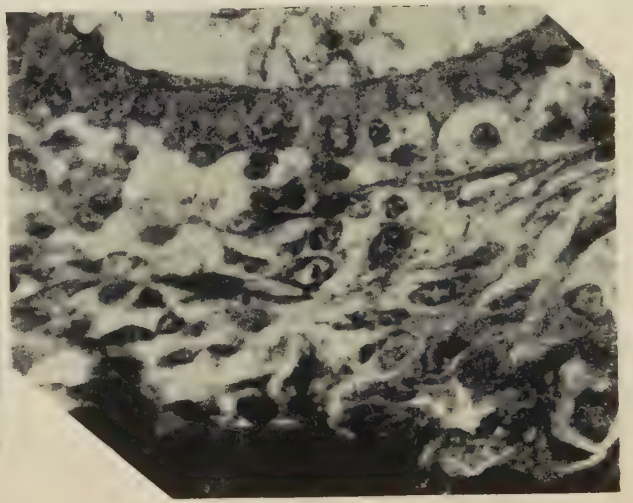


б

Рис. 2

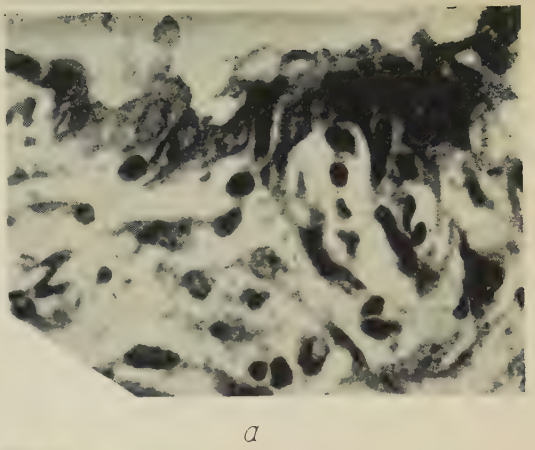


а

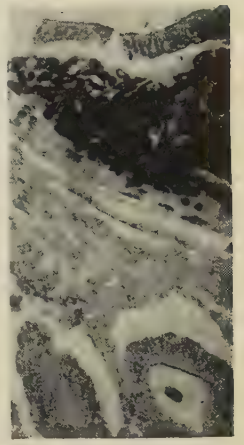


б

Рис. 3



а



б

Рис. 4

ются пролиферирующей молодой соединительной тканью. В эпителии об-
руживаются многочисленные фигуры митозов; от зрелого эпителия проис-
дит рост однослойного недифференцированного эпителиального пласта.
границе старого и растущего эпителия местами наблюдается врастание
дельных эпителиальных клеток в глубь соединительной ткани с отрывом
от пласта.

Через 7 дней в результате интенсивного роста эпителия образуются зам-
утые однослойные эпителиальные цисты. В них легко различаются участ-
, образованные высаженным, высоким цилиндрическим эпителием, и зоны,
стоящие из молодого, выросшего эпителия. Его клетки упло цены, оси их
ер направлены параллельно поверхности пласта (рис. 2*б*). Местами начи-
ется обычная дифференцировка этого эпителия в цилиндрический с пере-
щением ядра к основанию клетки, выделением апикальной части и по-
лением под эпителием тонкой базальной мембраны. На поверхности эпи-
лия в таких местах обнаруживаются явления секреции в полость цисты.

Однако в других местах наблюдается совершенно иная картина. На сты-
х старого и растущего эпителия в некоторых участках молодого эпители-
ьного пласта происходит интенсивный атипический погружной рост в со-
инительную ткань отдельных эпителиальных клеток или погружение в нее
широких клеточных отростков, причем цитоплазма эпителиальных клеток
горгается в подлежащую соединительную ткань. В таких участках
аница между эпителием и соединительной тканью четко не выявляется
эпителиальный пласт лишен признаков дифференцировки, характерной
я цилиндрического эпителия. Подлежащая соединительная ткань при этом
гата митозами и состоит из набухших фибробластических элементов с базо-
льной цитоплазмой.

За 9 дней во многих цистах дифференцировка эпителия завершается.
х стенка образована здесь высоким однослойным цилиндрическим эпите-
ем с базально расположенными овальными ядрами и плотной цитоплаз-
й. С поверхности эпителиальных клеток в полость цисты отделяется секрет
ис. 2*а*). Под эпителием определяется отчетливая базальная мембрана;
длежащая соединительная ткань состоит из мелких зрелых фибробластов
истоцитарных элементов. Однако в других цистах по-прежнему выступают
астки, где между эпителием и подлежащей соединительной тканью сохра-
ются уже описанные атипические отношения (рис. 4*а*). Эпителиальная
стилка цист здесь не дифференцированная, секреция в полость цисты не
еет места. Вместо базальной мембраны под эпителием лежит незрелая со-
инительная ткань, которая имеет все признаки ткани предостеогенной.
еди дифференцирующихся остеобластов здесь можно видеть отдельные
рвавшиеся от пласта эпителиальные клетки, находящиеся в состоянии
генерации, часто с пикнотическими ядрами.

Через 12 дней после трансплантации под эпителием уже можно обнару-
ить очаги активно идущего остеогенеза с вполне дифференцированной
убоволокнистой костной тканью (рис. 1*а*). По периферии очагов распола-
ются типичные, активно митозирующие остеобласты и продолжается
дифференцировка из предостеобластов соединительной ткани, расположен-
й под эпителием. Эпителиальный пласт под очагами остеогенеза резко
деляется своей недифференцированностью и атипическими отношениями
подлежащей тканью (рис. 3*б*). Между ними нет четкой границы. Отчетливо
дно отторжение базальных частей эпителиальных клеток в подлежащую
ань, их деструкция в ней, выход из эпителия в зону остеобластов отдель-
х эпителиальных клеток, излияние в очаги формирующегося остеогенеза
держимого цитоплазмы эпителиальных клеток с образованием дефектов
однослойном эпителиальном пласте (рис. 3*а*).

Эти атипические отношения четко отличаются от тех, которые устанавли-
ются при нормальной дифференцировке эпителия с образованием базальной
мбраны: при атипических отношениях вместо базальной мембраны под

эпителием индуцируется костная ткань в виде зачатков типичных накла
ных окостенений (рис. 1*б*).

В ряде случаев в стенке цист прямо под эпителием расположены кров
носные капилляры, так что клетки эпителия своими базальными частям
лежат непосредственно на эндотелии сосудов. В таких условиях имеет мес
типичная призматическая дифференцировка эпителия, и атипические о
ношения его с соединительной тканью не возникают.

На 16-й день в трансплантатах сохраняются очаги остеогенеза с хорош
сформированной костной тканью. Однако в эпителии цист появляются пр
знаки дегенеративных изменений: сморщивание цитоплазмы, дезинтеграци
пласта, но без явлений атипического врастания эпителия в соединительну
ткань. Последняя в это время инфильтрируется круглоядерными элеме
тами, что следует связывать с развитием иммунологической несовместимост
с гомотрансплантированной тканью.

В более поздние сроки происходит гибель эпителиального гомотрансплан
тата; она сопровождается рассасыванием индуцированной костной ткан

Изучение некоторых гистохимических характеристик костеобразовател
ной активности эпителия желчного пузыря показало следующее. По сра
нению с эпителием нормального желчного пузыря и с участками нормаль
дифференцированного эпителия в трансплантатах, при атипических отнош
ниях в эпителиальных клетках, содержится повышенное количество РНК
Ее особенно много в базальных частях клеток, и она в процессе остеоген
тического взаимодействия несомненно поступает из эпителия в подлежащу
ткань.

Наиболее закономерные сдвиги в процессе дифференцировки эпителия
в трансплантатах касаются полисахаридов.

В цилиндрическом эпителии желчного пузыря полисахариды содержатс
в двух формах. По всей цитоплазме эпителиальных клеток разбросаны ме
кие глыбки — зерна гликогена, которые ферментируются амилазой; кром
того, в апикальной части клетки отмечается диффузная положительная реа
ция на полисахариды за счет очень мелких пылевидных частичек, вы
явить которые как отдельности удается не всегда. Эта реакция не снимае
ся после обработки амилазой. Через 5 дней после трансплантации высаже
ный эпителий обогащается гликогеном, и из апикальных частей клеток
просвет формирующихся цист начинается секреция хлопьевидного веществ
дающего резко-положительную реакцию на полисахариды и не ферментиру
щегося амилазой. В молодом растущем эпителиальном пласте полисахарид
не выявляются. На 7—10 дни в стенках новообразованных цист распредел
ние полисахаридов становится весьма характерным. В участках, где ос
ществляется нормальная дифференцировка эпителия, его клетки содерж
мелкие зерна гликогена, а в апикальных частях цилиндрических эпителиал
ных клеток накапливается большое количество полисахарида, которы
секретируется в полость цисты (рис. 2*а*). Поэтому поверхность эпителиал
ных клеток представляется здесь размытой, нечеткой. Интересно, что есл
реакция на полисахариды в апикальных частях эпителиальных клет
несколько ослабляется после обработки срезов амилазой, то на содержим
цист, которое секретируется этими клетками и окрашивается муцикармино
амилаза не оказывает никакого действия.

Совершенно иное распределение полисахаридов обнаруживается в учас
ках с атипическими отношениями между эпителием и соединительной тканью
В эпителиальных клетках здесь содержатся глыбки гликогена и более кру
ные бледноокрашенные зерна и капли, которые ослабляют реакцию на пол
сахариды после обработки амилазой. В результате описанных выше проце
сов эти вещества из цитоплазмы эпителиальных клеток поступают в по
лежащую соединительную ткань, в которой возникают очаги остеогенез
Секреция же в полость цисты в таких местах всегда отсутствует, и повер
ность пласта представляется совершенно ровной и четкой (рис. 3*а*). К 12
13 дню в эпителии над очагами остеогенеза уже не удается найти существе

ных количеств полисахарида. Что касается остеогенной и костной тканей, то распределение в них полисахаридов является типичным для них и не нуждается в специальном описании.

Щелочную фосфатазу выявить в эпителии желчного пузыря гистохимически не удалось. То же относится и к участкам эпителиального пласта в трансплантатах, которые расположены непосредственно над очагами индуцированного остеогенеза. Наоборот, остеобласты скелетогенной ткани, возникающей под эпителием, дают резко-положительную реакцию на фосфатазу, равно как и коллагеновые волокна развивающегося здесь костного матрикса (рис. 4*б*).

Приведенные данные показывают, что индукционное костеобразовательное воздействие осуществляется растущим, недифференцированным эпителием желчного пузыря. Морфологическим выражением остеогенетической активности в этом случае служат атипические отношения между эпителием и соединительной тканью, благодаря которым содержимое цитоплазмы (в том числе и РНК) еще не вполне дифференцированных эпителиальных клеток попадает в подлежащую ткань. Нормальная дифференцировка эпителия в трансплантатах и образование базальной мембраны исключают скелетогенную индукцию. Характерно, что при этом цитоплазматическое содержимое эпителиальных клеток, очевидно, не попадает в подлежащую ткань, так же как и в нормальном желчном пузыре.

Остеогенетическое действие эпителия желчного пузыря связано с существенным изменением углеводного обмена в его клетках. При нормальной дифференцировке эпителия из веществ типа гликогена, по-видимому, образуются нерастворимые амилазой полисахариды, которые секретируются на поверхность эпителиального пласта через апикальную поверхность клеток. Наоборот, при атипических отношениях секреция на поверхность прекращается, и промежуточные продукты нормальной секреции поступают в подлежащую ткань; возможно, они участвуют в механизме гистогенетического (остеогенетического) влияния эпителия желчного пузыря на соединительную ткань.

Все изложенное весьма напоминает механизм остеогенетических отношений между переходным эпителием и соединительной тканью ([4–7]). Данный вопрос требует специального обсуждения с учетом как генетических различий между эпителиями мочевого и желчного пузырей, так и возможных моментов их функционального сходства. Очевидно, во всяком случае, что не сам по себе атипический рост эпителия служит причиной костеобразования: он создает лишь возможности для поступления в соединительную ткань остеогенетических веществ, содержащихся на известных этапах дифференцировки в двух разбираемых видах эпителия. Существенно вместе с тем, что в отличие от переходного эпителия индукция костной ткани эпителием желчного пузыря осуществляется при гистохимически неуловимой активности щелочной фосфатазы в эпителии.

Поступило
25 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. Sacerdotti, G. Frattin, Virch. Arch., **168**, 431 (1902). [2] C. Huggins, Arch. Surg., **22**, 377 (1931). [3] А. Я. Фриденштейн, Усп. совр. биол., **39**, 299 (1955). [4] А. Я. Фриденштейн, ДАН, **107**, 617 (1956). [5] А. Я. Фриденштейн, ДАН, **108**, 359 (1956). [6] А. Я. Фриденштейн, ДАН, **111**, 497 (1956). [7] А. Я. Фриденштейн, Тр. 1 Гистохимич. конфер. АМН СССР, М., 1957. [8] G. Gomori, Am. J. Pathol., **19**, 197 (1943). [9] F. Johnson, R. McMinn, J. Anat., **90**, 106 (1956). [10] C. Huggins, Sammet, J. Exp. Med., **58**, 393 (1933).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 5

ФИЗИОЛОГИЯ

Я. А. ВИННИКОВ и Л. К. ТИТОВА

НАЛИЧИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИКОГЕНА В КОРТИЕВОМ ОРГАНЕ ВО ВРЕМЯ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ПОКОЯ И В УСЛОВИЯХ ЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 3 VI 1957)

Выполненное нами гистохимическое исследование кортиева органа н выявление гликогена по методу Шабадаша ([4]) и методу периодат-Шиф (PAS-реакция) ([5]) обнаружило необыкновенно обильное содержание гликог гена в его элементах. При этом характер и распределение гликогена в кортие вом органе менялись в зависимости от того, находилось ли животное в со стоянии относительного покоя или функциональной нагрузки.

Всего было изучено на плоскостных препаратах и отчасти на среза 60 кортиевых органов от 30 животных, в том числе — 20 морских свинок 5 молодых кроликов и 5 котят. В I, контрольной, серии опытов исследовалс кортиев орган 10 животных, находившихся в состоянии относительног покоя. Во II серии опытов 10 животных предварительно подвергали в течени 1 часа звуковому воздействию высоких частот (1500 гц, 95 дб). В III сери опытов 10 животных подвергали в течение 1 часа звуковому воздействи низких частот (300 гц, 95 дб). Во II и III сериях опытов звуковое воздей ствие на кортиев орган продолжалось и после обезглавливания животных вплоть до фиксации.

У животных I, контрольной, серии опытов распределение гликоген в кортиевом органе несколько отличалось в зависимости от вида. У морски свинок гликоген сосредоточен строго только в наружных волосковых клет ках на всем протяжении кортиева органа, на всех завитках улитки. На то тальных препаратах волосковые клетки имеют округлую кубическую форму которая приобретает характер цилиндра в клетках крайнего ряда. Воло сковые клетки располагаются в виде правильной трехрядной, реже четырех рядной мозаики (рис. 1). Гликоген в наружных волосковых клетках имее характер небольших блестящих, прозрачных гранул, более или мене равномерно заполняющих всю цитоплазму, за исключением области ядра В базальной части клеток гранулы скопляются в несколько большем коли честве. В еще большем числе такое скопление прослеживается в базально части наружных волосковых клеток крайнего ряда, которые, как указыва лось, отличаются своей вытянутой формой (рис. 1). Гранулы окрашиваютс в характерный красный цвет при обработке периодат-Шифф или в красно лиловатый цвет при обработке по Шабадашу.

Наличие включений гликогена не мешает прослеживать структур волосковой клетки. Отчетливо видны ее внешняя форма и ядро. На апикаль ной поверхности клетки хорошо заметны чувствительные волоски, образую щие характерные скопления в форме угла, обращенного своей вершино в сторону гензеновских клеток (рис. 1). Следует указать на то важное обстоя тельство, что в некоторых волосковых клетках гранул гликогена может быт

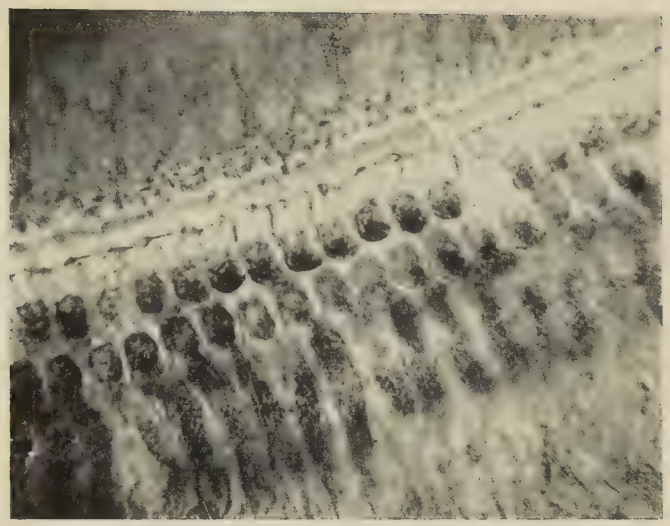


Рис. 1. Тотальный плоскостной препарат кортиева органа в области 3-го завитка улитки морской свинки, находящегося в состоянии относительного покоя. Гликоген в виде гранул заполняет тело наружных волосковых клеток. Ок. 7, об. имм. 90×

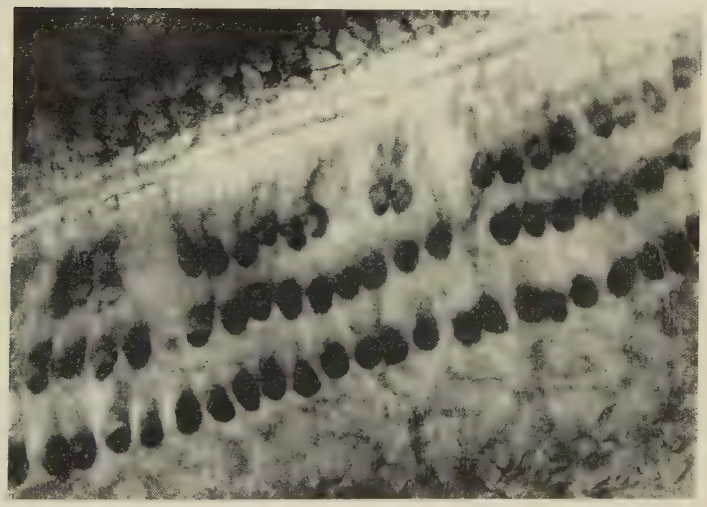


Рис. 2. Тотальный плоскостной препарат кортиева органа в области 3-го завитка улитки морской свинки после часового воздействия звуком высокой частоты (1500 гц, 95 дб). Диффузный гликоген в сократившихся волосковых клетках. Ок. 7, об. имм. 90×.

очень мало, или же они могут полностью отсутствовать. Такие клетки с незначительным количеством гликогена или полностью свободные от него, как правило, попадаются в количестве 1—2 в поле зрения. Они чаще заметны в первом ряду мозаики наружных волосковых клеток (рис. 1). В среднем и крайнем рядах их меньше, или они отсутствуют в поле зрения. Такова картина содержания и распределения гликогена в наружных волосковых клетках на всех завитках улитки и на всем протяжении кортиева органа у морских свинок, находящихся в состоянии относительного покоя.

Во внутренних волосковых клетках кортиева органа морских свинок гранул гликогена обнаружить не удается. Гликоген отсутствует и в клетках, столбах и клетках Дейтерса. Правда, в этих последних он может находиться в небольшом количестве на верхнем завитке улитки в области helicotrema. Незначительное количество гликогена в виде мелких гранул имеется также в клетках Гензена и Клаудиса. В эпителии сосудистой полоски гликоген в виде крупных гранул может обнаруживаться в отдельных эпителиальных клетках.

В эпителии внутренней выстилки рейснеровой перепонки, обращенном в полость кортиева органа, постоянно имеются мельчайшие гранулы, дающие положительную реакцию с реактивом Шиффа.

Такие гранулы отсутствуют в соединительной ткани и в эндотелии перепонки, обращенном в перилимфатическую полость вестибулярной лестницы. Нет гликогена ни в соединительнотканной основе базилярной мембраны, ни в ее волокнах (струнах), ни в эндотелии, покрывающем ее поверхность, обращенную в сторону перилимфы барабанной лестницы.

Следует указать, что обработка кортиева органа реактивом Шиффа сопровождалась отчетливой диффузной ярко-розовой окраской некоторых его структур (плазмаль?). Например, в розовый цвет окрашивалась кортиева перепонка. При этом в ней прослеживаются отчетливые, окрашенные в красный цвет радиальные волокна. На ее внутренней поверхности, почти на самом краю, обнаруживаются правильно чередующиеся зубчики, также окрашивающиеся в ярко-красный цвет. Аналогичные зубчики с таким же чередованием, видны на фалангах клеток Дейтерса. По-видимому, эти зубчики соответствуют оборванным в результате препаровки местам прикрепления кортиевой перепонки к клетках Дейтерса.

На тотальных препаратах удается также наблюдать и соответствующие определенному завитку улитки невроны спирального ганглия. При этом в невронах удается отметить наличие отдельных мелких гранул гликогена.

У кролика отдельные гранулы гликогена, в отличие от морской свинки, обнаруживаются во внутренних волосковых клетках. В наружных волосковых клетках содержание и распределение гранул гликогена не отличается от картин, описанных для морских свинок. Но в отличие от этих последних количество гранул гликогена резко возрастает в клетках Дейтерса, и в особенности в гензеновских клетках и клетках Клаудиуса. Крупные гранулы гликогена имеются в эпителиальных клетках сосудистой полоски. В остальном картина совпадает с таковой, описанной для морских свинок.

У котят, как и у морских свинок, во внутренних волосковых клетках гликоген отсутствует. Но его также очень мало (отдельные гранулы) и в наружных волосковых клетках, особенно — в расположенных во внутреннем ряду. Количество гранул возрастает в волосковых клетках крайнего ряда. Зато в очень большом количестве гранулы гликогена содержатся в клетках Дейтерса, и в особенности в клетках Гензена, а также в клетках Клаудиуса. Значительное скопление гликогена, в виде огромных гранул, прослеживается в эпителиальных клетках сосудистой полоски. В остальном картина совпадает с таковой у морских свинок и кроликов.

Во II серии опытов, при воздействии звуков высокой частоты (1500 гц, 95 дб), у морских свинок содержание и характер распределения гликогена в кортиевом органе резко менялись. После часового воздействия указанными

частотами в наружных волосковых клетках, расположенных на последнем и отчасти, на среднем завитках, наблюдался ряд характерных изменений (1

Клетки в результате возбуждения сокращаются и, меняя свою форму превращаются в округлые тельца (рис. 2). На их апикальной поверхност угол, образованный скоплением чувствительных волосков, соответственн принимает форму полуовала. Размеры ядер также изменяются. Гликоген заполняющий цитоплазму возбужденной волосковой клетки, теряет свою гранулярную форму и принимает диффузный характер (рис. 2). Он заполняе все тело клетки, оставляя свободной только область ядра. Концентраци диффузного гликогена в пределах клеточного тела различна. Она постепенн возрастает по мере приближения к базальному полюсу клетки и здесь резк повышается (рис. 2). Таким образом, удается отметить наличие апико-базаль ного градиента в распределении и концентрации кликогена в возбужденны под воздействием звука наружных волосковых глетках. Следует указать на значительное число волосковых клеток, в которых гликоген полностью отсутствует даже в диффузной форме. По-видимому, он израсходовался. Если в контроле речь шла об 1—2 клетках в поле зрения, лишенных гли когена, то под воздействием звука число таких элементов резко возрастает Они теперь встречаются в количестве 8—10 клеток в поле зрения и попадаютс не только во внутреннем и среднем, но и в крайнем рядах мозаики наружны волосковых клеток (рис. 2). Нужно отметить еше одно очень важное обстоя тельство: концентрация диффузного гликогена в возбужденных волосковы клетках повышается в зависимости от их расположения — от внутреннег края к наружному в общей мозаике наружных волосковых клеток, т. е по сравнению с внутренним рядом наружных волосковых клеток в среднем и в крайнем рядах общая концентрация гликогена возрастает (рис. 2) в особенности в базальной части клеток. Следовательно, наряду с апико-ба зальным градиентом распределения гликогена в пределах каждой волоско вой клетки намечается также общий радиальный градиент возрастания его концентрации, направленный от внутреннего к наружному ряду мозаики наружных волосковых клеток. Кроме того, несомненно также наличие общего падения концентрации диффузного гликогена во всех рядах наружных волосковых клеток по мере их приближения к концу нижнего завитка (рис. 2).

Что касается клеток Гензена, Дейтерса и Клаудиуса, то в них, по срав нению с контролем, можно обнаружить следы диффузного гликогена. Они усиливаются, а иногда приобретают характер гранул, подчас довольно много численных, в эпителии сосудистой полоски. Остальные структурные элементы кортиева органа не обнаруживают каких-нибудь отклонений по сравне нию с контролем, может быть только несколько уменьшаются размеры и количество гранул гликогена в невронах спирального ганглия.

У кроликов и у котят при воздействии в течение часа указанных высоких частот в кортиевом органе наблюдаются сходные изменения. Все же следует отметить, что общая концентрация гликогена в волосковых клетках кроликов и котят значительно уступает таковой морских свинок. У котят гликоген в наружных волосковых клетках часто может полностью отсутствовать. Зато резко возрастает концентрация диффузного гликогена, по сравнению с морскими свинками, у котят и у кроликов в клетках Дейтерса, Гензена Клаудиуса и в особенности в эпителии сосудистой полоски. При этом гли коген скапливается в той части перечисленных элементов, которая обращена к волосковым клеткам. Такой характер поляризации гликогена во вспомо гательных клетках кортиева органа, по-видимому, свидетельствует не только о его синтезе, но и транспортировке в сторону главного потребителя — волосковых клеток. Эти последние, в свою очередь, также несомненно об ладают способностью к его синтезу.

Аналогичные изменения в характере распределения гликогена наблю даются и в III серии опытов при воздействии на животных низкими частотами (300 гц, 95 дб). Но, в отличие от предыдущей серии, описанные изменения в волосковых клетках наблюдаются только в области верхнего и, отчасти

реднего завитков. Волосковые клетки нижнего завитка под воздействием изких частот не изменяются и сохраняют в своей цитоплазме гранулярный ликоген, как и в контроле. Единственное отличие имеется у морских свинок. Оно заключается в том, что в наружных волосковых клетках верхнего завитка в области helicotrema диффузный гликоген практически исчезает. Зато он накапливается в подлежащих клетках Дейтерса. В этих элементах отчетливо выражен градиент концентрации с резким усилением в апикальной области, соприкасающейся с основанием волосковых клеток.

Таким образом, проделанные эксперименты обнаруживают достаточно отчетливые изменения в характере и распределении гликогена в наружных волосковых клетках кортиева органа как находящихся в состоянии относительного покоя, так и возбужденных звуковым воздействием. Возбуждение волосковых клеток связано с частотой звуковых колебаний, с одной стороны, и с их положением на том или другом уровне (завитке) улитки,— с другой. Параллельно с этим происходит расходование, по-видимому путем гликогенолиза, и ресинтез энергетического эндогенного субстрата волосковых клеток кортиева органа — гликогена. Нет оснований сомневаться в том, что гликоген подвергается сходным превращениям и играет ту же роль в кортиевом органе, которая известна для печени, мышц, нервной системы и сетчатки ([2],[3], [6–11]).

Институт эволюционной физиологии
им. И. М. Сеченова
Академии наук СССР

Поступило
9 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, **116**, № 2 (1957), [2] W. Bremmertz, Arch. mikr. Anat., **86**, № 1, 1—7 (1915). [3] E. Plotz, H. B. Perlmann, Laryngoscope, **65**, № 5, 291 (1955). [4] А. Л. Шабадаш, Гистохимия гликогена нормальной нервной системы, М., 1949. [5] Э. Пирс, Гистохимия, ИЛ, 1956. [6] В. М. Веселкина, Изв. Научн. инст. им. П. Ф. Лесгафта, **21** № 3, 33 (1928). [7] Л. А. Орбели, Физиол. журн. СССР, **15**, 1 (1932). [8] G. L. Rasmussen, Anat. Rec., **52**, 32 (1932). [9] G. Portmann, M. Portmann, Cl. Portmann, Acta Oto-laryngol., **43**, № 2—3, 226 (1953). [10] C. Fernandez, Laryngoscope, **61**, № 12, 1152 (1951). [11] В. А. Энгельгардт, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 182 (1945).